

Japan Patent Office (JP)

8441LS # 136

Public Report of Opening of the Patent

Opening No. of patent: S 47-20201

Date of Opening: June 8, 1972

Int.Cl.	Japan Classification
C 09 J	13(9)E 0
B 29 d	13(9)E 1
D 06 m	13(9)B 31
C 07 d	16 E 47
C 08 f	16 E 461
	48 D 0
	25(5) K 111
	26(3) B 32 26(3) C 32

Request of examination: pending

Number of items requested: 1
(total 50 pages)-----
FINISHING PROCESS AGENT FOR MOLDED PRODUCTS

Application of the patent: No. S 42-68894

Date of application: Oct. 26, 1967

Inventor: Koichi Ishizuka

16, Yamonomotocho, Kita-Shirakawa, Sakyo-ku, Kyoto, Japan

Applicant: Daiichi Race K.K.

4-47, Minami-Honmachi, Higashi-ku (Chuo-ku), Osaka, Japan

Assigned Representative: Kenzo Shimada, Patent Attorney

Detailed Report

(Detailed explanation of invention)

The object of this invention is to offer a permanent finishing process agent for such purposes as softening, water-repelling, oil-repelling, prevention of static, soil prevention, and color to molded products. This finishing process agent consists of a triazine derivative or pyrimidine derivative containing at least one polymer group such as acryloyl or methacryloyl groups indicated by the following general formulae [I], [II] and also at least one finishing process agent parent material each in substitution group and their polymers or co-polymers.

The finishing process agent of this invention has remarkably improved finishing effects, especially permanent effects, of triazine base and pyrimidine base derivatives containing finishing process agent parent material which has been around until now. In other words, its monomer will bond well to functional groups such as hydroxyl groups or

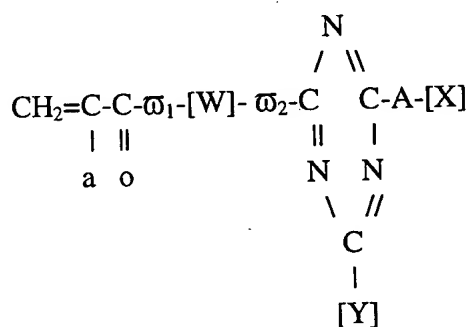
amino groups in the base material of the molded product by active acryl groups. It also contains a unit structure which is compatible with the polymerization and co-polymerization processes.

Accordingly, the permanent finishing effect is remarkably improved by affinity and mutual solubility with the molded product due to this bonding feature or polymerization with molded products.

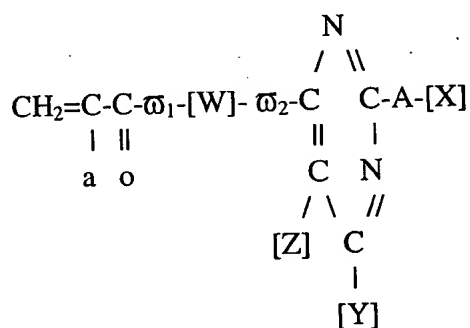
In addition, when it has a reactive group attached to the carbon atoms in the ring, the permanent finishing effect is even more remarkable.

The finishing process agent of this invention is triazine and/or pyrimidine derivatives that are indicated by the following general formulae [I], [II], and their polymers, co-polymers (containing polymer such as ter polymer, graft co-polymers, block co-polymers).

[I]



[II]



In the above formula [I], [II], a indicates H or alkyl group.
 ω_1 indicates -O-, -S-, -N- (b is H or N-substitution group).

|
b

ω_2 indicates similar groups as ω_1 . (it could be either the same or different kinds).
 [W] indicates a substituted or non-substituted alkylene, cycloalkylene, arylene, aralkylene, or heterocycle group. (two or more of the above groups could be directly

joined or joined indirectly through chemical bonding, or they could be joined by both direct bonding and indirect bonding.)

[X] indicates hydrogen carbide remaining groups or fluorinated hydrogen carbide remaining groups (a substitution group or chemical bonding group could be contained in the group).

A indicates a joint group of [X] and a carbon atom of the triazine or pyrimidine ring. (for example, -O-, -S-, -N-, etc.)

|
b

[Y] is a group indicated by

$\text{CH}_2=\text{C}-\text{C}-\omega_1-[\text{W}]-\omega_2-[\text{X}]-\text{A}-$, reaction group, or an addition substituting group.

| ||
a o

[Z] indicates H or an addition substituting group.

Also, three kinds of

$[\text{X}]-\text{A}-$, $[\text{Y}]-$, $\text{CH}_2=\text{C}-\text{C}-\omega_1-[\text{W}]-\omega_2-$, that are attached to carbon atom of

| |
a o

the pyrimidine ring of formula [II] can be attached to carbon position in the ring which has been substituted.

In addition, when the finishing process agent is the monomer of formula [I], [II], an active vinyl group such as an acryloyl group can be its related active group.

Furthermore, a more specific explanation of the finishing process agent of this invention is given in the following.

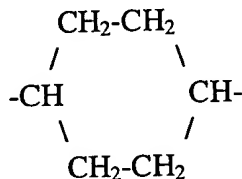
As ω_1 , ω_2 -, as stated above, indicate ether bonding, thioether bonding, or amino bonding. Also, b of the amino bonding -N-

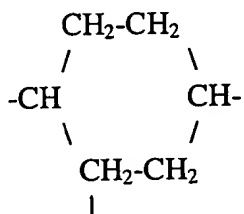
|
b, there are N-substitution groups such as H or

alkyl groups, allyl groups, aralkyl groups, etc.

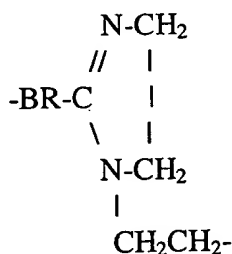
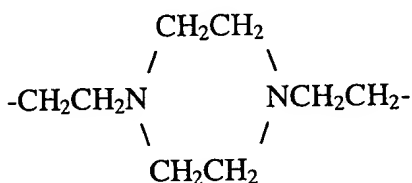
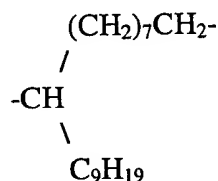
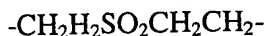
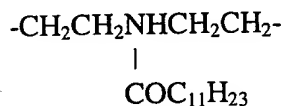
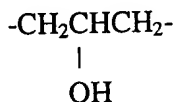
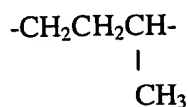
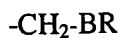
Examples of alkylene, cyclo alkylene, arylene, aralkylene, heterocycle group are listed in the following:

-CH₂-CH₂-





BR (benzene ring)



The hydrogen carbide remaining group or fluorinated hydrogen carbide remaining group which is the functional parent material of the finish-process agent of this invention (indicated by [X]) can be selected freely in accordance with the application. In the following, examples concerning softening, water-repelling, oil-repelling, static preventing, soil-preventing agents are discussed.

That is, when softening and water-repelling are the main object, [X] will be a hydrophobic hydrogen carbide remaining group. For example, there are:

$C_{12}H_{25}-$, $C_{13}H_{37}-$, $C_{18}H_{35}-$, $C_{17}H_{35}CONHCH_2CH_2-$, $C_{17}H_{35}CONHCH_2-$,
 $C_{18}H_{37}NHCONHCH_2CH_2-$, $C_{12}H_{25}-BR-$, $C_{12}-H_{25}-BR-CH_2-$

When water-repellent, especially, oil-repellent and soil-proof effects are the main object, there are fluorinated hydrogen carbide remaining groups - for example, perfluoro, polyfluoro hydrogen carbide remaining groups such as:

$H(CF_2)_8CH_2-$, $H(CF_2)_{10}CH_2-$, $F(CF_2)_5CH_2-$, $F(CF_2)_6CH_2CH_2-$,

$F(CF_2)_8SO_2NCH_2CH_2-$

|
 C_2H_5

$H(CF_2)_{10}CONHCH_2CH_2-$, $F(CF_2)_6CH_2CH_2-$,

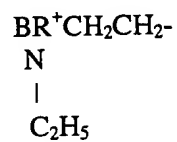
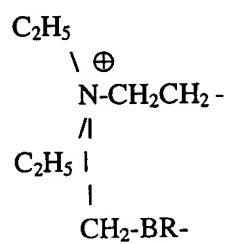
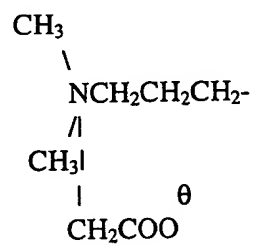
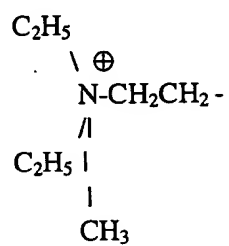
$F(CF_2)_8SO_2NCH_2CH_2-$

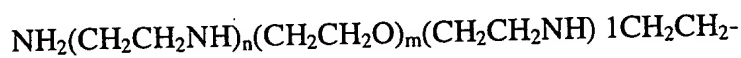
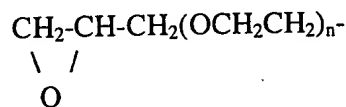
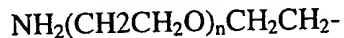
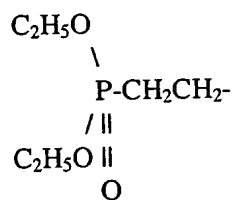
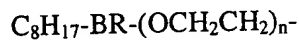
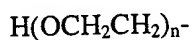
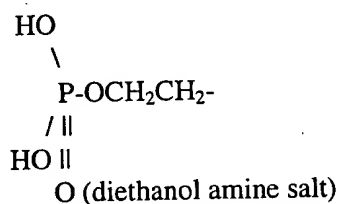
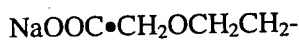
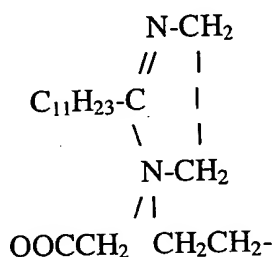
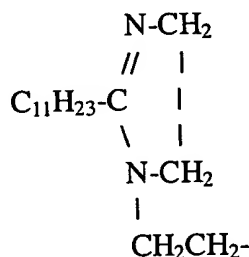
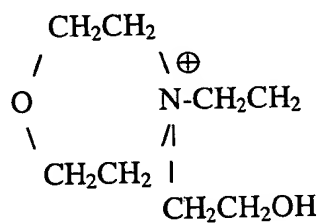
|
 C_4H_9

$F(CF_2)_8SO_2N(CH_2)_{11}-$

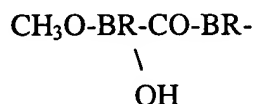
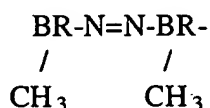
|
 C_2H_5

When static prevention, soil-proof effects are the main object, hydrogen carbide remaining groups containing ionic groups (cation, anion, amphoteric group), hydrated groups (like non-ionic group), such as the following examples:





By making the parent material with other additives such as dye, stabilizer, adhesive, coating agent, these functions are supplied as finishing process agents of this invention as well.

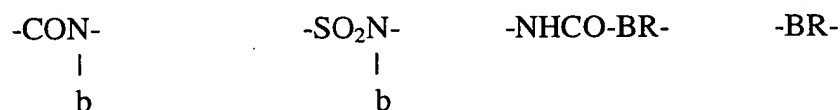


-[A]- which indicates a joint group of [X] and a carbon atom in the triazine ring or pyrimidine ring, -[Y]- which indicates a reactive group, [Y]-, [Z]- which indicate additional substitution groups, for example, are explained in the following, though they are well described on pages 17 to 25 in vol. 67 of Manufacturing Chemical Magazine (1964), it is explained in the following.

That is, -A- is generally best when it has an ether bond, thioether bond, or amino bond with -O-, -S-, and -N-



there are others such as:



Also, [Y] is especially suitable if it has a reactive group. In the following, various examples are going to be shown.

(1) halogen atom

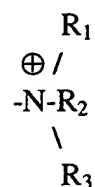
As the halogen atom, chloro types are preferred.

(2) -SO₃H

For the above sulfonic acid group and its ammonium or metal salt, for example, salts of alkaline earth metals such as magnesium, calcium, or barium; especially salts of alkaline earth metals such as sodium or potassium; salts of alkali metal such as sodium and potassium are especially appropriate.

(example) -SO₃Na, -SO₃K, etc.

(3)

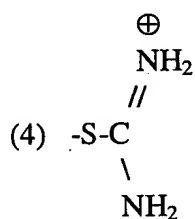
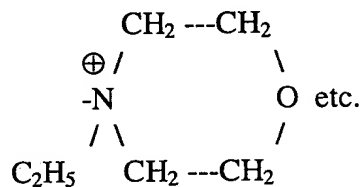
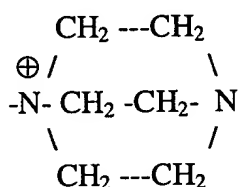


In the above formula, R₁, R₂, and R₃ indicate either substituted or non-substituted

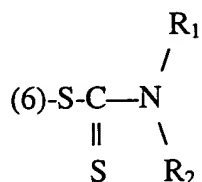
aliphatic groups. They could be either identical or different.

Also, it is possible that at least two of the aliphatic groups R_1 , R_2 , and R_3 are united to form a hetrocycle together with a nitrogen atom N. In this case, this nitrogen atom is joined to a carbon atom which exists in these hetrocycles either through single or through single and double bonding.

(example)



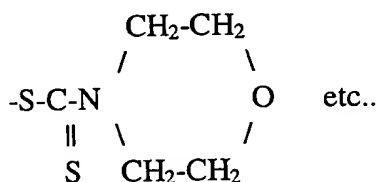
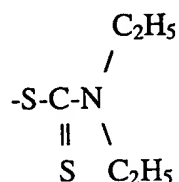
(1) -SCN



In the above formula, R_1 indicates either substituting or non-substituting hydrogen carbide group or hetrocycle group; R_2 indicates H or group indicated by R_1 (it could be either same kind or different kind from R_1).

Also, it is possible that R_1 and R_2 are mutually combined to form hetrocycle group with nitrogen atom N.

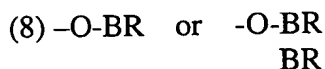
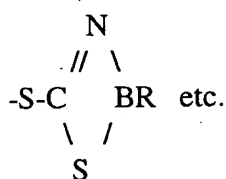
(example)



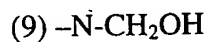
In this formula, $-\text{C} \bigcirc \text{Z}$ means a heterocycle of 5 or 6 members. Z indicates non-metal atomic group which is necessary to form a heterocycle. However, this heterocycle could have other substituted parts. Also, it could form part of a condensation ring system.

Also, it is possible that a sulfur atom which connects the heterocycle to the triazine or pyrimidine ring can attach to a carbon atom which is next to an oxygen, sulfur, nitrogen, or selenium atom in the heterocycle.

(example)



In the above aromatic ring, it is possible that substitution group, for example, chloro, nitro, or sulfonic acid group are contained also. And oxygen atom in the above formula could be sulfur atom.

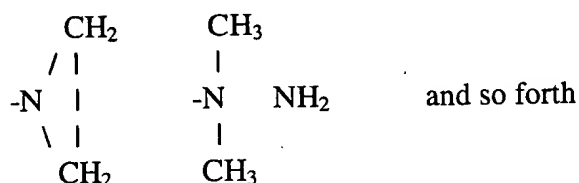


|
 b', or denatured hydroxymethyl amino group on the left

In the above formula, b' indicates H or an N'substitution group such as alkyl group, methylol group, etc. Also, the denatured hydroxymethyl amino group is generally an alkoxymethyl amino group which has been denatured by low-grade alcohol (for example, methoxymethyl amino group, butoxymethyl amino group), etc.

(10) others

As other reaction groups, there are:

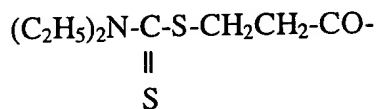
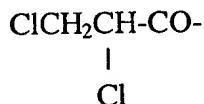
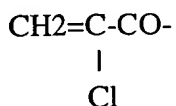
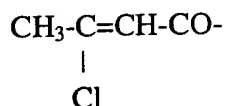
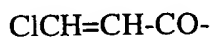


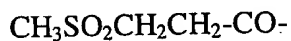
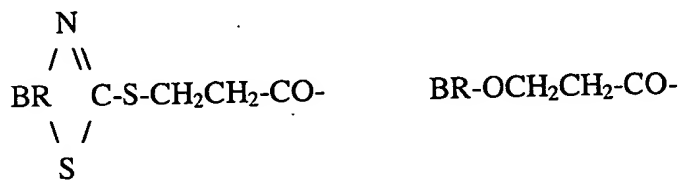
Also, additional substitution groups expressed as [Y]- include, for example, hydroxyl groups, alkoxyl groups, amino groups, substituted amino groups, mercapto groups, substituted mercapto groups, aryl groups, etc.

Additional substituted groups of pyrimidine ring expressed as [Z]-include chloro, cyano, nitro, acetyl, carboxymethyl, amide carbonate, sulfone amide, etc.

Also, when the finishing process agent has a monomer expressed as general formula [I], [II], it is, of course, possible that an active vinyl group which is indicated as an acryloyl group can be its related active group.

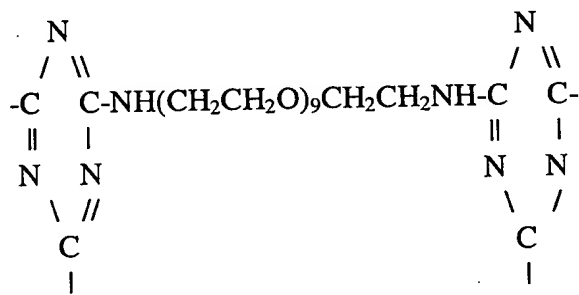
In the following, various examples are shown.





Also, for the finishing process agent of this invention, it is possible make the parent material [X] by crosslinking carbon atoms in the triazine or pyrimidine ring through two connecting groups (-A-).

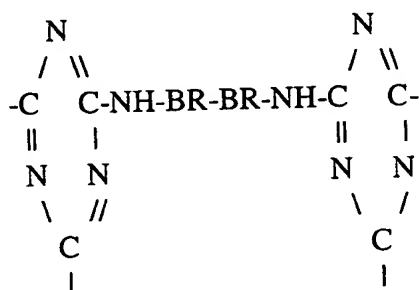
(example) for static preventing agent, anti-soil agent



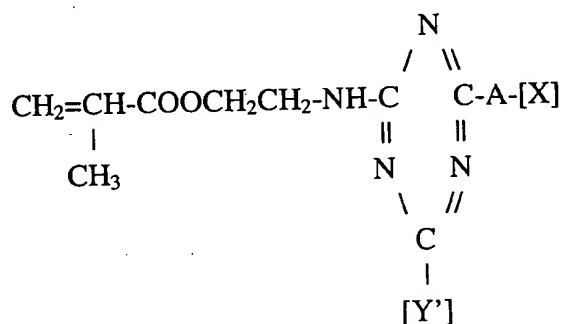
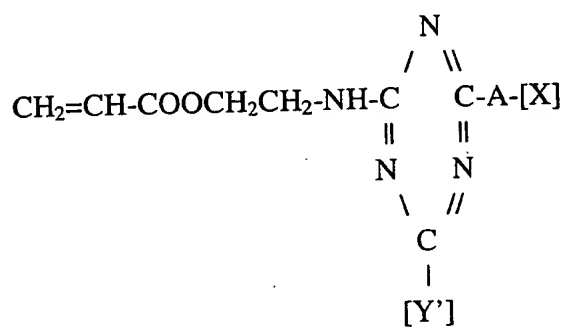
It could also use an additional substitution group which is expressed as [Y] to crosslink the triazine or pyrimidine ring via the carbon atoms in the ring. In this case, it is also possible that at least one $\text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} - \omega_1 - [\text{W}] - \omega_2 -$ and at least one [X]-A- is



attached to any of carbon atom of the remaining ring.
(example)

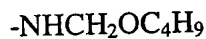
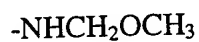
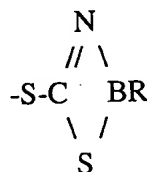
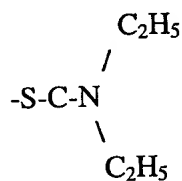
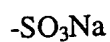
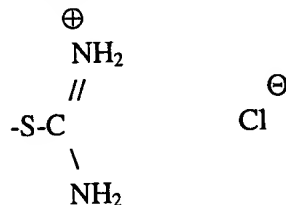
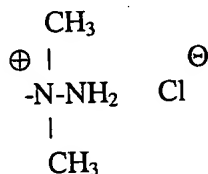
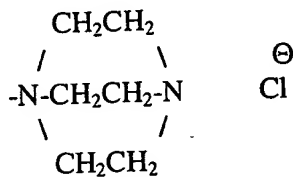


Reactive treatment agents which are relatively simple to make and also have superior permanent effects in the finishing process agent of this invention include acryloyl or methacryloyl oxyethyl amino-triazine derivatives which have reactive groups indicated by the following formulae (1), (2) and polymers and co-polymers of these. Various specific examples are going to be listed.



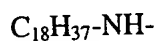
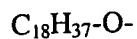
In formulae (1), (2) above, [Y'] is the same as the above explanation of [Y]. Following are various examples:

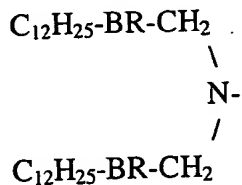
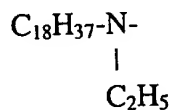




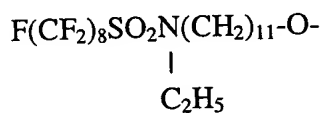
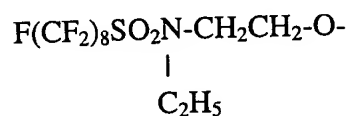
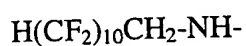
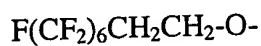
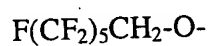
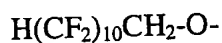
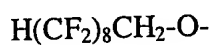
Also, various examples of the parent material of the above formulae (1), (2) and connecting group [X]-A- are listed in the following:

[example in the case of water-repellent agent]

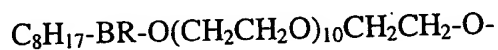
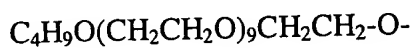
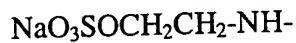
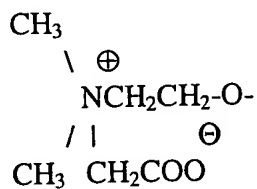
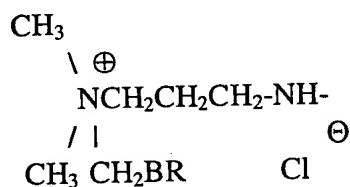
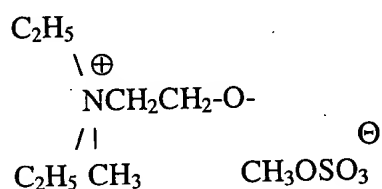


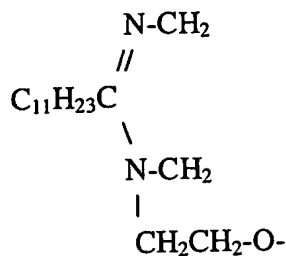
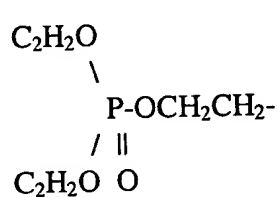


[example in the case of oil-repellent agent]

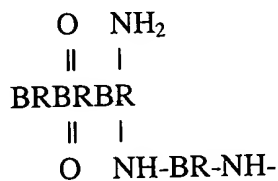
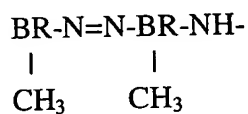
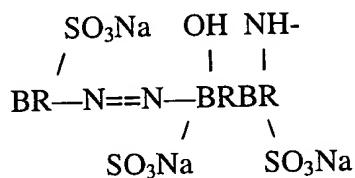
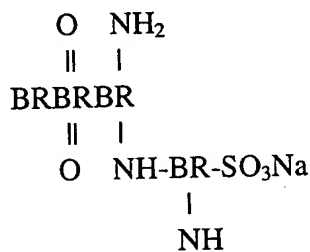


[example in the case of static preventing agent]



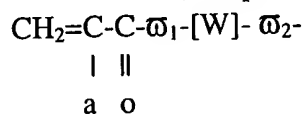


[example in the case of dye]



Combining [X]-A- and [Y] freely produces the reactive finishing process agent of this invention. However, if it has an ionic group in the [X] part of the parent material, a reactive group of opposite ion nature such as [Y] should not be used.

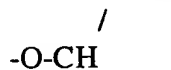
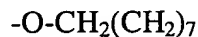
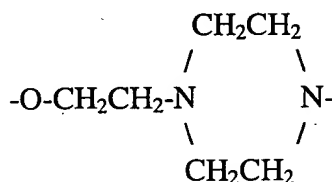
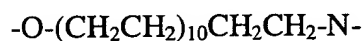
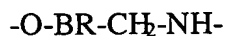
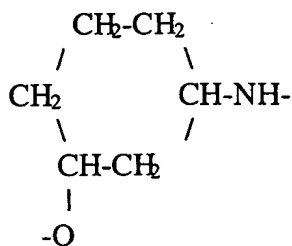
So far, simple examples of



include



It is also the same for other $-\omega_1$ -[W]- ω_2 . In the following, various examples of $-\text{O}-$ as ω_1 , and amino bond as ω_2 are given.

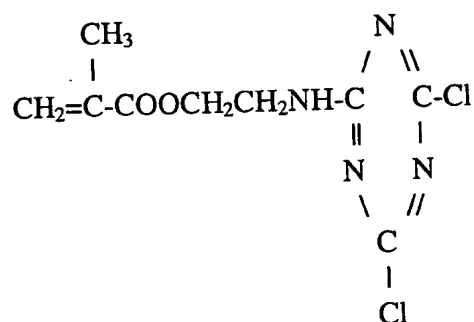


The following describes a general manufacturing method for the polymer in this invention concerning methacryloyl oxyethyl amino-triazine derivatives.

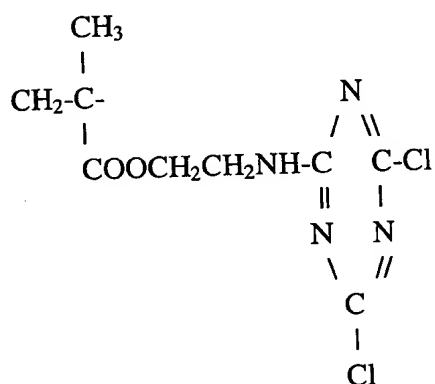
That is, for example, a polymer which has the unit structure shown in formula (jp2) is acquired from polymerizing the dichlortriazine derivative in formula (jp1). A

chlorine atom in the ring is replaced by [X]-AH or by [X]-AH, [Y]-H, and a polymer which has the unit structure shown in formula (jp3) and formula (jp4) is acquired.

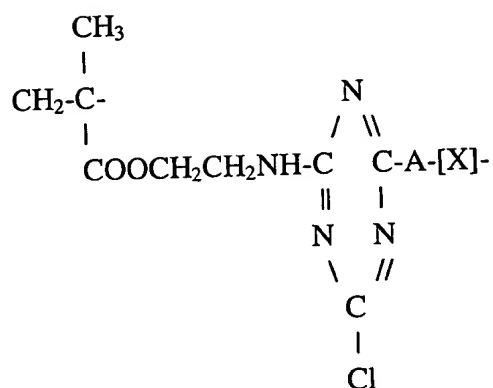
JP1



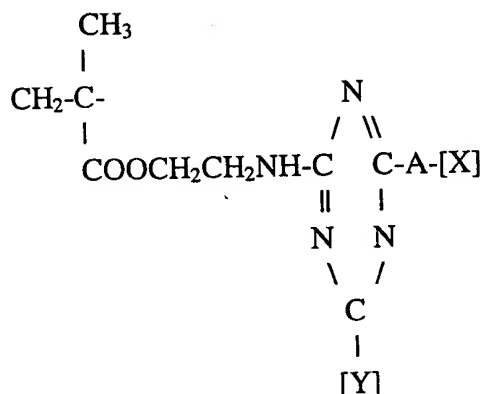
JP2



JP3



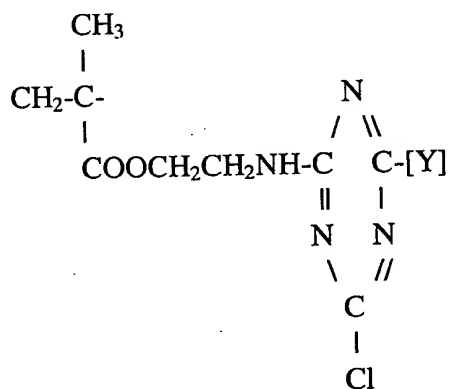
JP4



The chlorine substituting unit such as JP3 or JP2 can be either part or all of the polymer depending on the manufacturing condition.

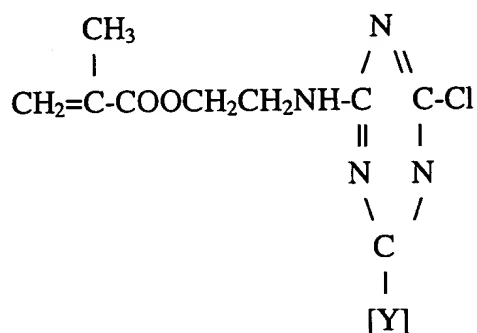
As an example of the partial polymer, there are co-polymers with the unit structure like (JP3) and (JP2), polymers with the unit structure like (JP3) and (JP4), polymers with the unit structure like (JP3) and (JP5) below, or polymers with the unit structure like (JP3), (JP2), and (JP5).

JP5

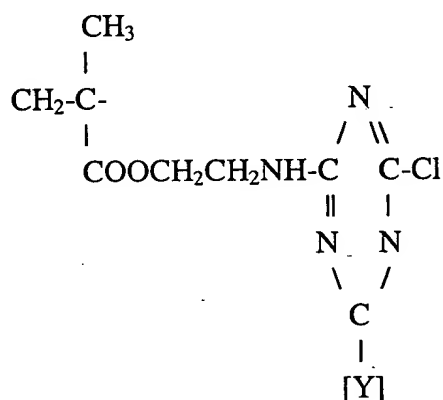


By reacting a polymer with the unit structure of (JP7) acquired by polymerizing the monochlortriazine derivative indicated by the following formula (JP6) with a polymer represented by [X]-AH, a polymer which has a unit structure like formula (JP4) can be acquired.

JP6



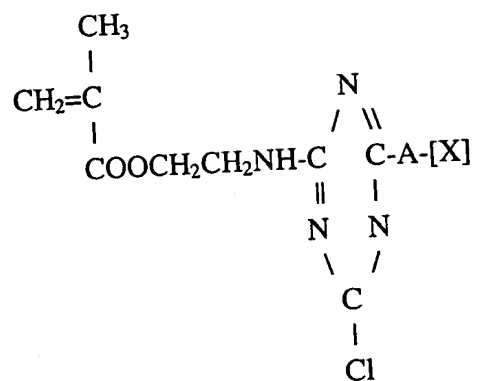
JP7



In this case, the chlorine substituting unit structure of formula (JP4) could be either part or all of the polymer depending on manufacturing conditions the same as above. For example, there are polymers with the unit structure of (JP4) and (JP7).

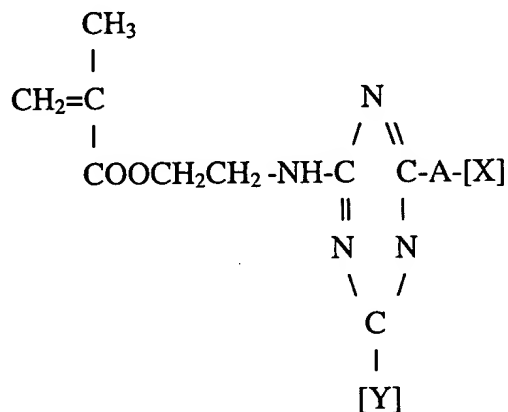
In addition, by replacing the chlorine atom in the ring by a polymer with the unit structure in formula (JP3) acquired by polymerizing the monochlortriazine derivative in formula (JP8) and [Y]-H, a polymer which has the unit structure in formula (JP4) can be acquired.

JP8



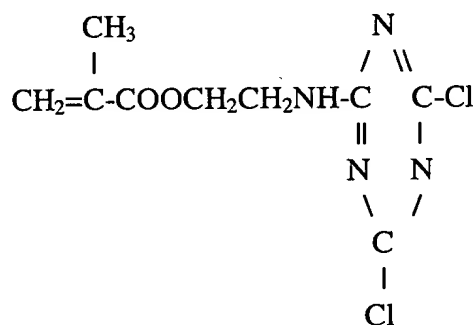
Also, by polymerizing the triazine derivative in formula (JP9), a polymer with the unit structure in formula (JP4) can be acquired.

JP9

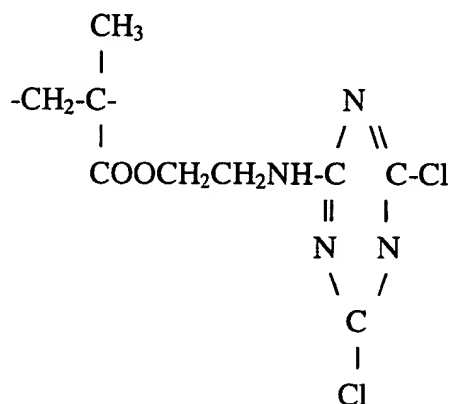


The manufacturing method for the above polymer describes a single polymerization which uses a methacryloyl oxyethyl amino-triazine derivative as the starting material. However, it is acceptable to use a co-polymer with another monomer, tar polymer, graft co-polymer, block co-polymer, etc.

Synthetic example 1

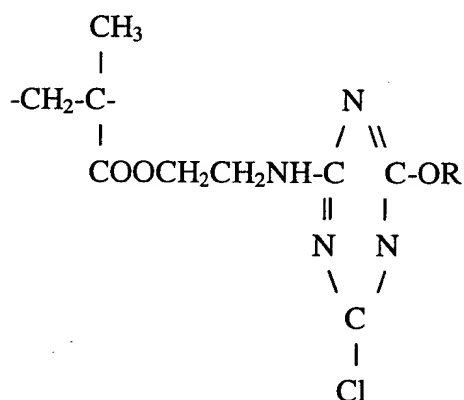


0.1 mol of 2-methacryloyl oxyethylamino-4,6-dichloro-1,3,5 triazine indicated by the above formula is reacted in 150 cc of dioxane using 0.3 g of azobis isobutyronitrile as a polymerization catalyst for 5 hours at 50°C under nitrogen flow. After the reaction, the dioxane is removed under reduced pressure, and a white polymer powder with the following unit structure is acquired.



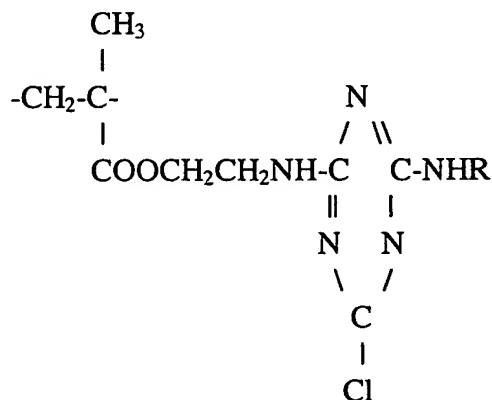
Synthetic example 2

0.1 mol of sodium alcoholate indicated by RONA is added to 10 times capacity dioxane containing 27.6 g of the polymer of 2-methacryloyl oxyethylamino-4,6-dichloro-1,3,5 triazine in synthetic example 1. It is reacted for 5 hours at 90 to 100°C. After the reaction, dioxane is removed at reduced pressure, and the remaining material is washed and dried. A polymer which has the following unit structure as its main component is acquired.



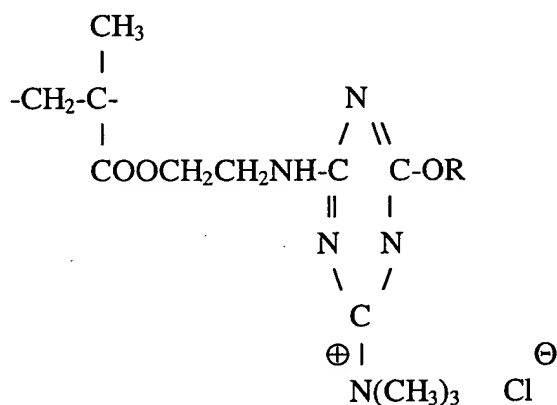
Synthetic example 3

.1 mol of amine indicated by R-NH₂ and 0.1 mol of a thick solution of sodium hydroxide are added to 10 times capacity dioxane containing 27.6 g of the polymer of 2-methacryloyl oxyethylamino-4,6-dichlor-1,3,5 triazine in synthetic example 1. It is reacted for 5 hours at 90 to 100°C. After the reaction, dioxane is removed at reduced pressure, and the remaining material is washed and dried. A polymer which has the following unit structure as its main component is acquired.



Synthetic example 4

.1 mol of alcoholate indicated by RNa is added to 10 times capacity dioxane containing 27.6 g of the polymer of 2-methacryloyl oxyethylamino-4,6-dichlor-1,3,5 triazine in synthetic example 1. It is reacted for 5 hours at 90 to 100°C. Next, it is cooled down to room temperature. Then 30 % solution containing excess trimethylamine 0.3 mol (theoretically 0.1 mol) is added, and it is stirred for 1 hour. Next, it is heated for 2 hours at 90 to 100°C. Then, dioxane is removed by reduced pressure distillation, and the remaining material is washed and dried. A polymer which has the following unit structure as its main component is acquired.

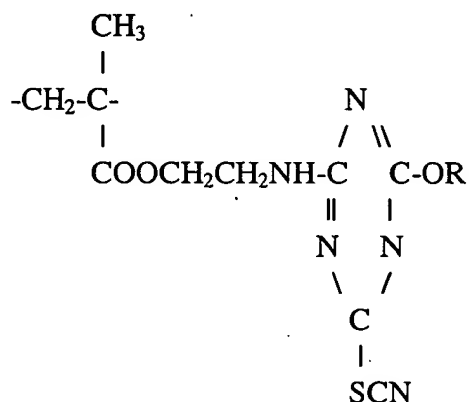


Synthetic example 5

Excess pyridine is added to 10 times capacity dioxane containing the polymer in synthetic example 2. It is reacted for 1 hour at room temperature, and then it is heated for 2 hours at 90 to 100°C. Then, dioxane is removed by reduced pressure distillation, and the remaining material is washed and dried. A polymer which has the following unit structure as its main component is acquired.

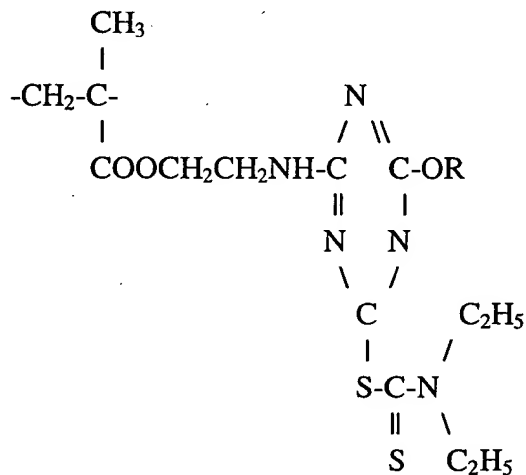
Synthetic example 7

Synthetic example 7 is the same as synthetic example 5 except that a thick solution of potassium rhodanide is used instead of pyridine. Reaction is done under identical conditions. A polymer which has the following unit structure as its main component is acquired.



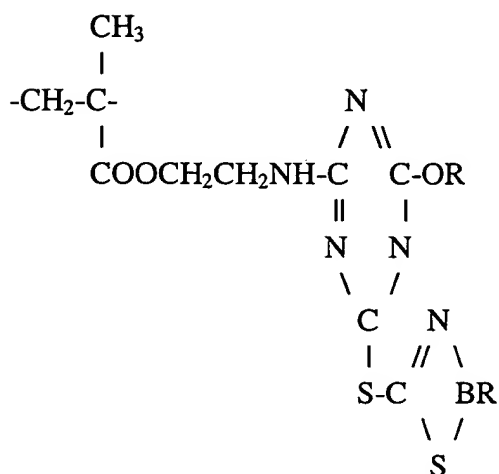
Synthetic example 8

Synthetic example 8 is the same as synthetic example 4 except that a thick solution of sodium diethyl dithiocarbamate is used instead of trimethyl amine solution. Reaction is done under identical conditions. A polymer which has the following unit structure as its main component is acquired.



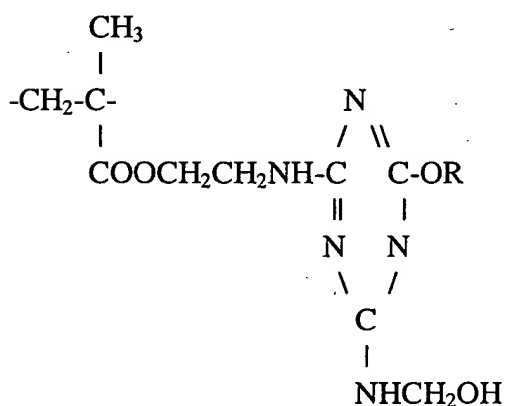
Synthetic example 9

Synthetic example 9 is the same as synthetic example 5 except that a thick solution of sodium salt of mercaptobenzthiasole is used instead of pyridine. Reaction is done under identical conditions. A polymer which has the following unit structure as its main component is acquired.



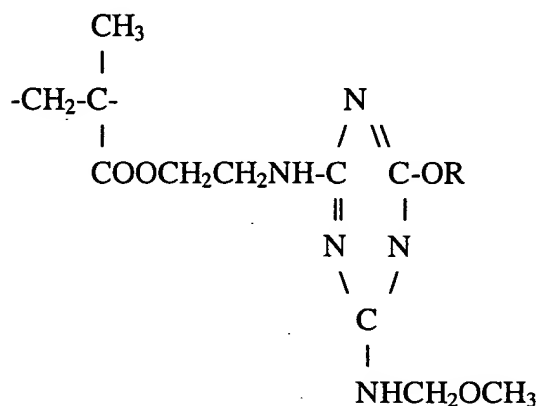
Synthetic example 10

Excess ammonium gas is put through 10 times capacity dioxane containing the polymer in synthetic example 2 under boiled reflux, and the chlorine atoms in the polymer are replaced by an amino group. Next, this polymer is methylized by reacting it with formaldehyde by conventional methods. A polymer which has the following unit structure as its main component is acquired.



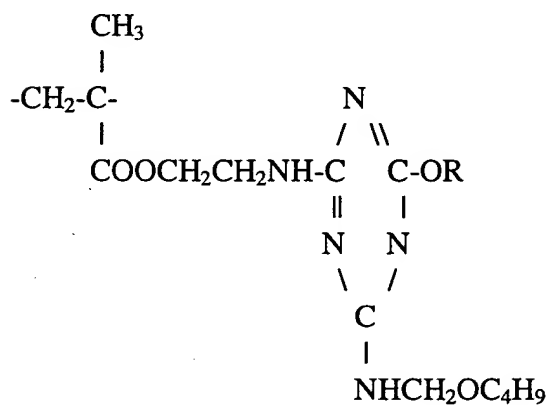
Synthetic example 11

By etherizing the polymer in synthetic example 10 with methanol by conventional methods, a polymer which has the following unit structure as its main component is acquired.



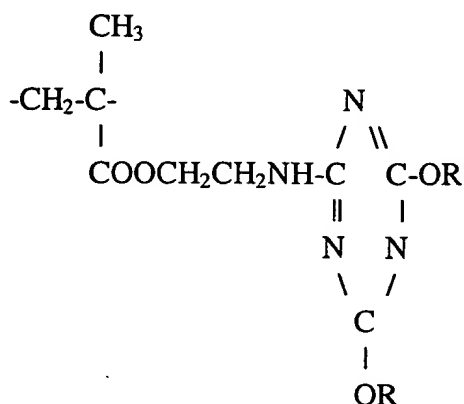
Synthetic example 12

By etherizing the polymer in synthetic example 10 with butanol by conventional methods, a polymer which has the following unit structure as its main component is acquired.



Synthetic example 13

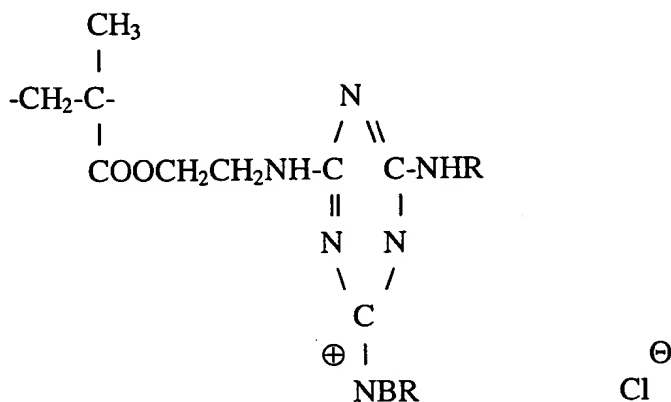
Synthetic example 13 is the same as synthetic example 2 except that 0.2 mol of sodium alcoholate indicated by R₂ONa is used. Reaction is done under identical conditions. A polymer which has the following unit structure as its main component is acquired.



Synthetic example 14

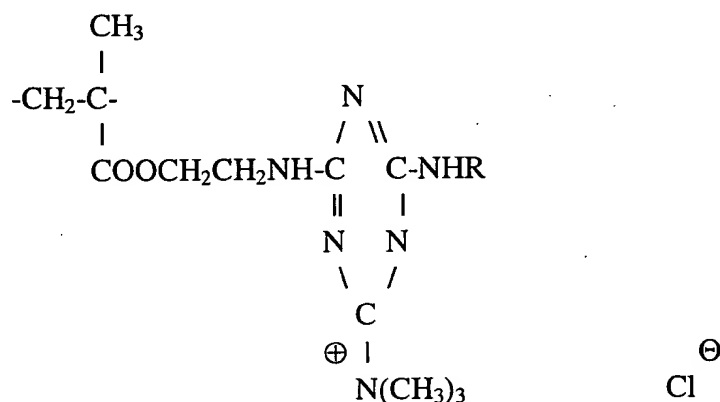
0.1 mol of 2-methacryloyl oxyethylamino-4,6-dichloro-1,3,5 triazine is reacted in 150 cc benzene using 0.5 g of benzoyl peroxide as A polymer catalyst for 5 hours at 50 to 60°C under nitrogen. After reaction, the benzene is removed under reduced pressure, and a white polymer powder is acquired.

This polymer is added to 10 times capacity dioxane and stirred well. Next, a thick solution of 0.1 mol of sodium hydroxide and 0.1 mol of amine indicated by RNH_2 is added, and it is reacted for 5 hours at 90 to 100°C. After the reaction, it is cooled to room temperature, and excess pyridine (0.3 mol) is added, and it is stirred for 1 hour. It is also heated for 2 hours at 90 to 100°C. Next, the dioxane is removed at reduced pressure, and the remaining material is washed and dried. A polymer which has the following unit structure as its main component is acquired.

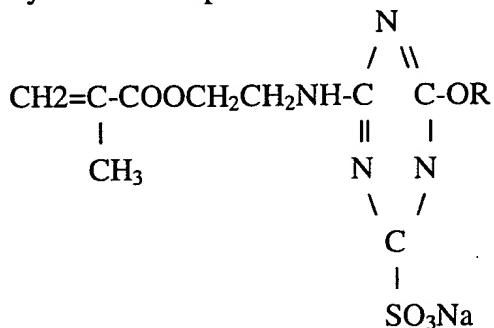


Synthetic example 15

A 30 % solution of excess trimethylamine is added to 10 times capacity dioxane containing the polymer in synthetic example 3, and it is stirred for 1 hour. Next, it is heated for 3 hours at 90 to 100°C. The dioxane is removed at reduced pressure, and the remaining material is washed and dried. A polymer which has the following unit structure as its main component is acquired.



Synthetic example 16

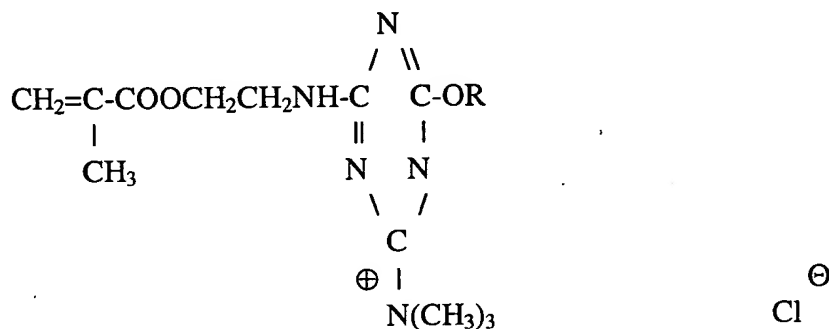


50 g of monomer indicated by the above formula and 27 g of acetone are added to 63 g of water containing 2.5 g of anionic surfactant, and it is stirred well at room temperature for 30 minutes.

Next, its temperature is raised to 50°C. After 0.25 g of potassium persulfate is added as polymer catalyst, stirring is continued at 50°C. These processes are all done under nitrogen. After 5 hours, it is cooled to room temperature. Next, a small amount of precipitate remaining is decanted and filtered using a cloth, and a dispersion of polymer (% polymer solids: approximately 29 %) is acquired.

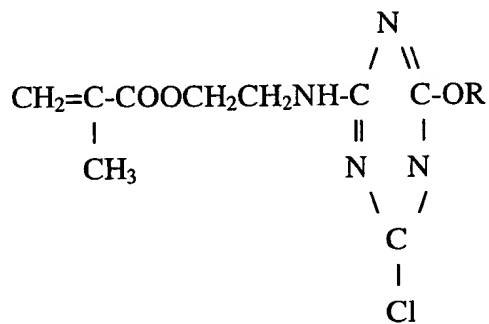
It is also possible to separate this polymer from the medium, but it is also possible to use the dispersion above by diluting it appropriately.

Synthetic example 17



10 g of monomer indicated in the above formula and 5 g of acetone are added to 30 g of water containing 1 g of cationic active agent, and it is stirred for 30 minutes at room temperature. Next, 0.2 g of azobis isobutyl amidine hydrochloride is added. By polymerizing it for 6 hours at 65°C, A dispersion of polymer (% polymer solids: approximately 20 %) is acquired. The processes above are all done under nitrogen.

Synthetic example 18



30 g of monomer indicated by the above formula is stirred well in 150 g of dioxane for 30 minutes. If necessary, an appropriate amount of non-ionic active agent is added. Next, 0.3 g of azobis isobutyronitrile is added. By reacting it for 5 hours at 50°C, dioxane containing polymer (% polymer solids: approximately 20 %) is acquired. The processes above are all done under nitrogen.

Example of treatment method 1

3 parts of treatment agent is added to 100 parts of an organic solvent (such as dioxane, isopropyl alcohol). After stirring it well, a treatment bath is prepared. Next, fiber cloth is immersed in it, and its squeezing rate is picked up to 80 %. After pre-drying, it is treated thermally. Next, it is washed and dried.

Although the thermal treatment above is 5 minutes at 140°C, for polypropylene it is 5 minutes at 110°C. Polyacrylonitrile is steamed for 5 minutes by superheated steam.

This thermal treatment is the same for the following examples also.

Example of treatment method 2

3 parts of treatment agent is added to 100 parts of 1 % non-ionic active agent solution. After stirring it well, a treatment bath is prepared. Next, fiber cloth is immersed in it, and its squeezing rate is picked up to 100 %. After pre-drying, it is treated thermally. Next, it is washed and dried.

Example of treatment method 3

3 parts of treatment agent is added to 100 parts of 1 % anionic active agent solution. After stirring it well, a treatment bath is prepared. Next, fiber cloth is immersed in it, and its squeezing rate is picked up to 100 %. After pre-drying, it is treated thermally. Next, it is washed and dried.

Example of treatment method 4

3 parts of treatment agent is added to 100 parts of 1 % cationic active agent solution. After stirring it well, a treatment bath is prepared. Next, fiber cloth is immersed in it, and its squeezing rate is picked up to 100 %. After pre-drying, it is treated thermally. Next, it is washed and dried.

Example of treatment method 5

3 parts of treatment agent is added to 100 parts of water. After stirring it well, a treatment bath is prepared. Next, fiber cloth is immersed in it, and its squeezing rate is picked up to 100 %. After pre-drying, it is treated thermally. Next, it is washed and dried.

Example of treatment method 6

In example of treatment method 1, 0.1 part of sodium carbonate is added.

Example of treatment method 7

In example of treatment method 2, 0.1 part of sodium carbonate is added.

Example of treatment method 8

In example of treatment method 3, 0.1 part of sodium carbonate is added.

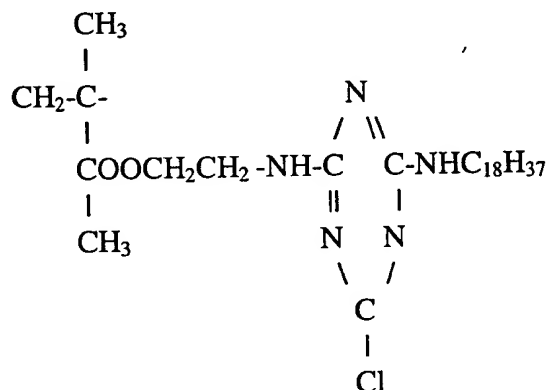
Example of treatment method 9

In example of treatment method 4, 0.1 part of sodium carbonate is added.

Example of treatment method 10

In example of treatment method 5, 0.1 part of sodium carbonate is added.

Example of practice 1



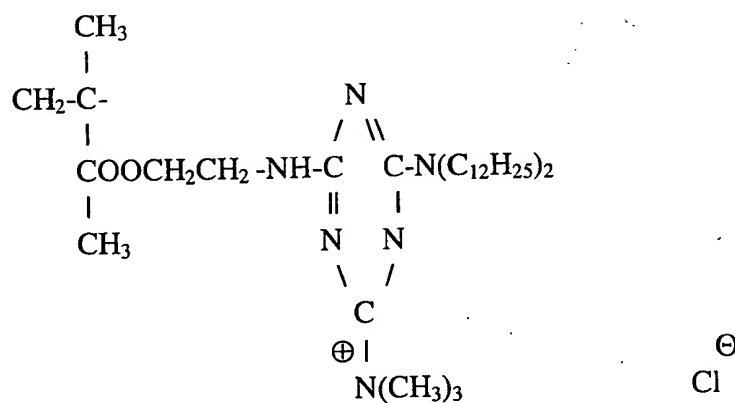
By using A polymer which has the unit structure indicated by the above formula as its main component, a permanent water-repellent process which shows the test result in the table below can be attained.

Result of water repellent test

Cloth fiber	Processing method	After processing	After washing 5 times	After dry-cleaning twice
Polyester	Example 1	100	90	90
Polyamide	Example 1	100	100	100
Polypropylene	Example 1	100	80	80

The polymer used above was acquired by synthetic example 3.

Example of practice 2



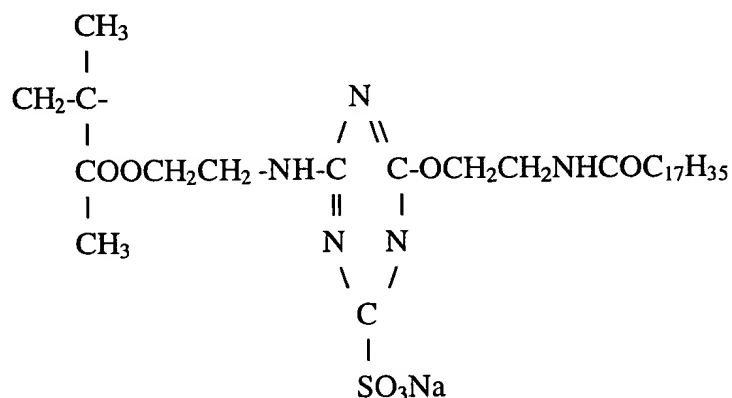
By using a polymer which has the unit structure indicated by the above formula as its main component, permanent water-repellent processing as shown in the table below can be attained.

Result of water repellent test

Cloth fiber	Processing method	After processing	After washing 5 times	After dry-cleaning twice
Polyamide	Example 2	100	100	90
Polyester	Example 2	100	100	100
Cotton	Example 7	100	90	90
Cotton/polyester	Example 7	100	90	90

This polymer was acquired from synthetic example 15.

Example of practice 3



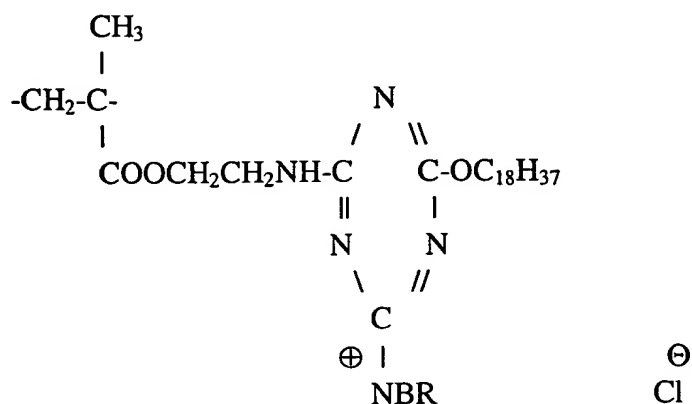
By using a polymer which has the unit structure indicated by the above formula as its main component, permanent water-repellent processing as shown in the table below can be attained.

Result of water repellent test

Cloth fiber	Processing method	After processing	After washing 5 times	After dry-cleaning twice
Polyamide	Example 3	100	100	100
Polyester	Example 3	100	100	100
Cotton	Example 8	100	100	100
Wool	Example 8	100	100	100

This polymer was acquired from synthetic example 6.

Example of practice 4



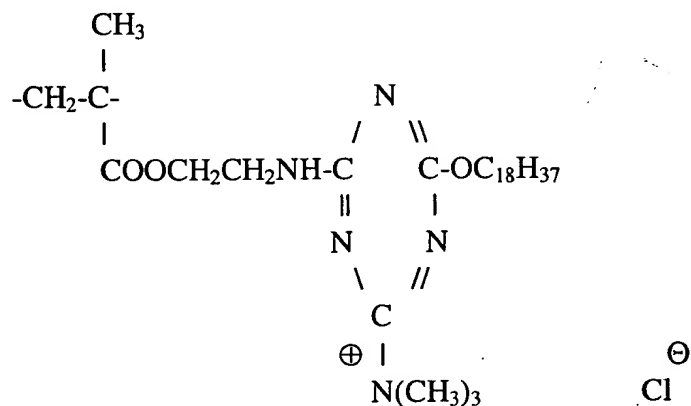
By using a polymer which has the unit structure indicated by the above formula as its main component, permanent water-repellent processing as shown in the table below can be attained.

Result of water repellent test

Cloth fiber	Processing method	After processing	After washing 5 times	After dry-cleaning twice
Polyamide	Example 4	100	100	100
Polyester	Example 4	100	90	90
Polyacrylonitrile	Example 4	100	90	90
Cotton	Example 9	100	90	90
Acetate	Example 9	100	90	90

This polymer was acquired from synthetic example 5.

Example of practice 5



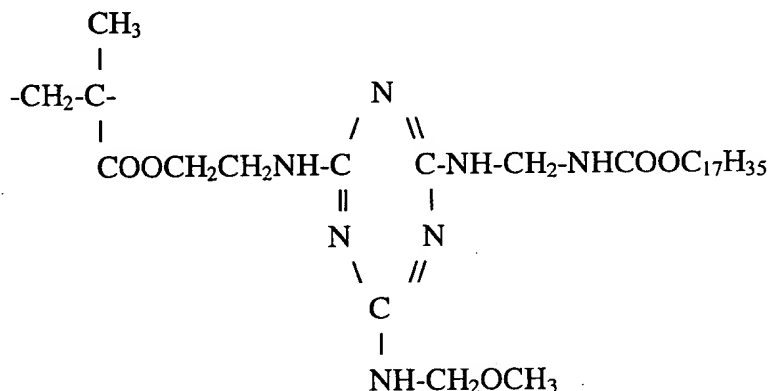
By using a polymer which has the unit structure indicated by the above formula as its main component, permanent water-repellent processing as shown in the table below can be attained.

Result of water repellent test

Cloth fiber	Processing method	After processing	After washing 5 times	After dry-cleaning twice
Polyamide	Example 2	100	100	100
Polyester	Example 2	100	100	100
Polypropylene	Example 2	100	100	90
Cotton	Example 7	100	90	90

This polymer was acquired from synthetic example 4.

Example of practice 6



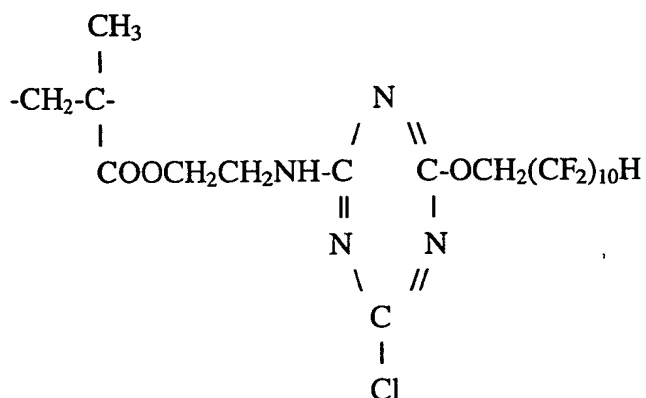
By using a polymer which has the unit structure indicated by the above formula as its main component, permanent water-repellent processing as shown in the table below can be attained.

Result of water repellent test

Cloth fiber	Processing method	After processing	After washing 5 times	After dry-cleaning twice
Polyamide	Example 2	100	100	100
Polyester	Example 2	100	100	100
Cotton	Example 7	100	100	100
Cotton/polyester	Example 7	100	100	100
Rayon	Example 7	100	90	90

Above polymer is acquired from reacting polymer acquired from synthetic example 1 with ammonium to make diamino triazine derivative and then, after reacting with N-methylol amide stearate, methylizing and stabilizing it.

Example of practice 7



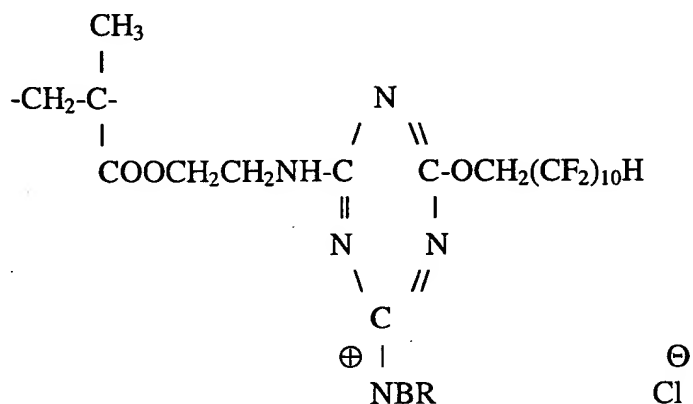
By using a polymer which has the unit structure indicated by the above formula as its main component, permanent oil-repellent processing as shown in the table below can be attained.

Result of oil repellent test

Cloth fiber	Processing method	After processing	After washing 5 times	After dry-cleaning twice
Polyamide	Example 1	>100	100	100
Polyester	Example 1	>100	100	100
Cotton	Example 6	100	100	100

The above polymer was acquired from synthetic example 2.

Example of practice 8



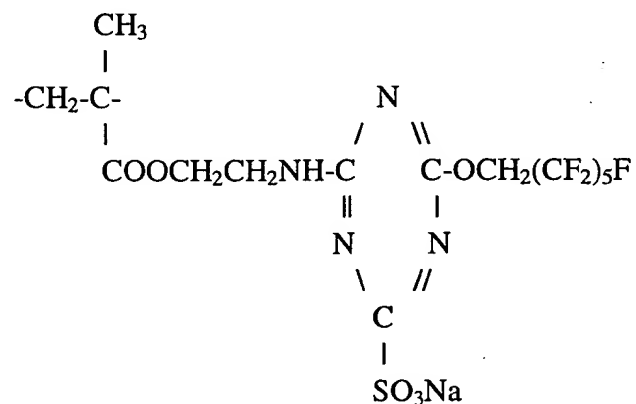
By using a polymer which has the unit structure indicated by the above formula as its main component, permanent oil-repellent processing as shown in the table below can be attained.

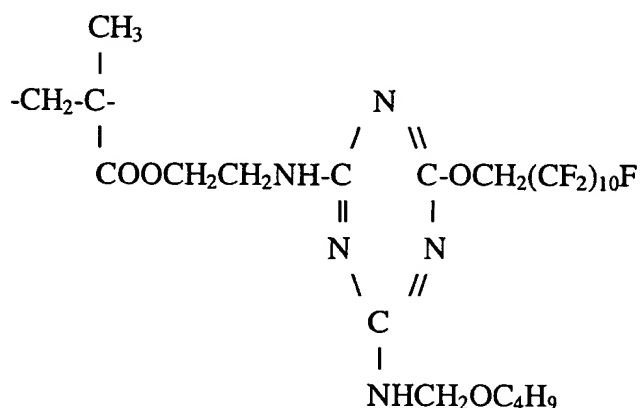
Result of oil repellent test

Cloth fiber	Processing method	After processing	After washing 5 times	After dry-cleaning twice
Polyamide	Example 4	>100	>100	>100
Polyester	Example 4	>100	>100	>100
Polyacrylonitrile	Example 4	>100	>100	>100
Cotton	Example 9	100	100	100

This polymer was acquired from synthetic example 5.

Example of practice 9





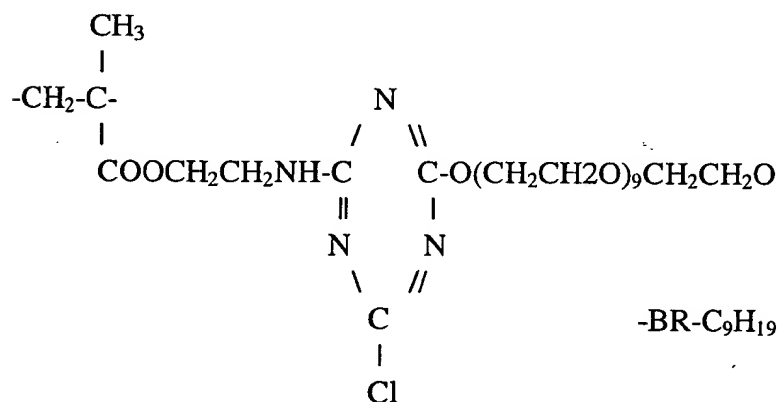
By using a polymer which has the unit structure indicated by the above formula as its main component, permanent oil-repellent processing as shown in the table below can be attained.

Result of oil repellent test

Cloth fiber	Processing method	After processing	After washing 5 times	After dry-cleaning twice
Polyamide	Example 2	>100	>100	>100
Polyester	Example 2	>100	>100	>100
Cotton	Example 7	100	100	100

This polymer was acquired from synthetic example 12.

Example of practice 12



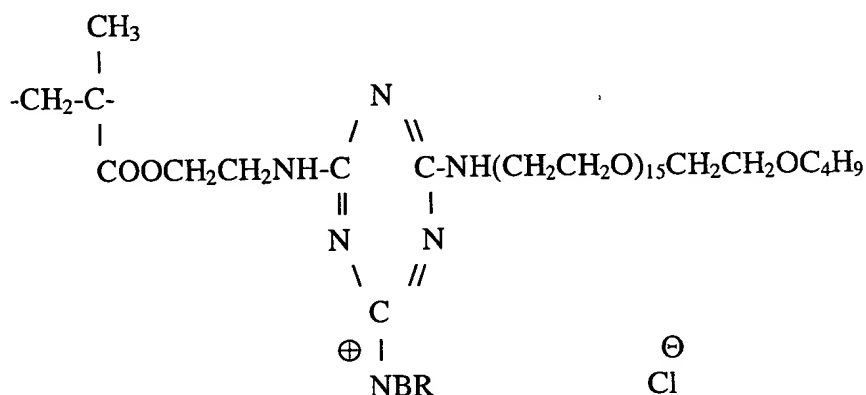
By using a polymer which has the unit structure indicated by the above formula as its main component, permanent static prevention processing as shown in the table below can be attained.

Intrinsic surface resistivity (Ω)

Cloth fiber	Processing method	After processing	After washing 5 times	After dry-cleaning twice
Polyamide	Example 2	2×10^7	8.8×10^8	7.0×10^8
Polyester	Example 2	2.3×10^7	9.7×10^8	7.5×10^8
Polypropylene	Example 2	7.2×10^7	1.2×10^9	9.3×10^8

This polymer was acquired from synthetic example 2.

Example of practice 13



By using a polymer which has the unit structure indicated by the above formula as its main component, permanent static prevention processing as shown in the table below can be attained.

Intrinsic surface resistivity (Ω)

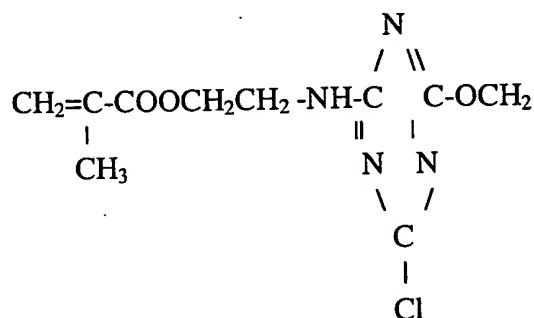
Cloth fiber	Processing method	After processing	After washing 5 times	After dry-cleaning twice
Polyamide	Example 5	1.7×10^7	6.5×10^8	6.0×10^8
Polyester	Example 5	1.8×10^7	6.3×10^8	6.2×10^8
Cotton/Polyester	Example 10	9.8×10^6	1.5×10^9	1.3×10^8

This polymer was acquired from synthetic example 14.

This cloth fiber has excellent soil-resistance. It was confirmed that it has superior soil-resistance compared to untreated cloth by both the wet soil proof test (Japan Oil Chemical Academy) and dry soil proof test (American-Dyestuff Reporter, p 199, March 26, 1956).

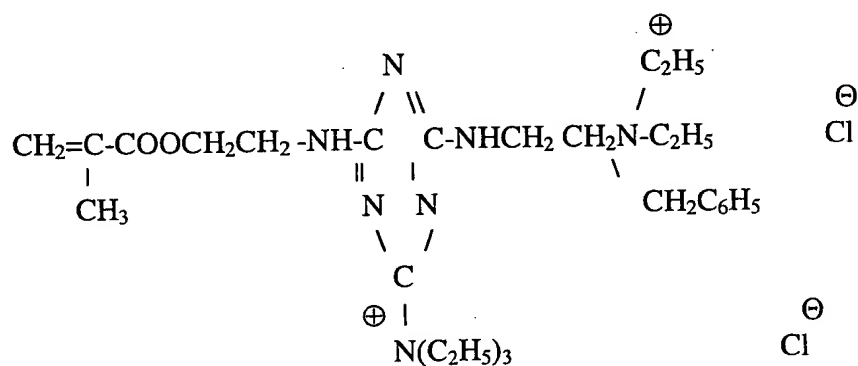
In addition, removal of attached soil is very easy and it can prevent contamination during washing.

Example of practice 14



CH₂C

Example of practice 15



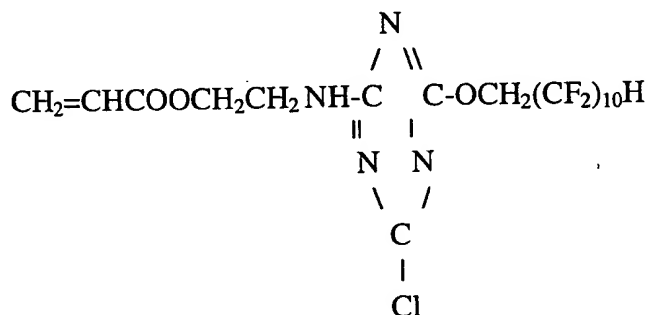
A mixture of 30 parts of the monomer indicated by the above formula and 36.6 parts of methyl cellosolve is heated to 70°C under nitrogen. 0.03 part of benzoyl peroxide is dissolved in 5.7 parts of methyl cellosolve. This solution is dropped requiring 5 to 10 minutes. After dropping, by continuous stirring for 2 hours at 70 to 75°C, a methyl cellosolve solution of a viscous polymer is acquired. By adding 27.7 parts of water to dilute it, a starting liquid for processing with approximately 30 % polymer solids is acquired.

This starting liquid for processing is diluted with water again to a 15 % concentration. After immersing the fiber cloth in it, it is picked up at 70 % squeezing rate. Then it is dried for 10 minutes at 80 to 90°C. After it is thermally processed for 10 minutes at 120°C, a processed cloth with superior permanent static preventing effect is acquired.

Intrinsic surface resistivity (Ω)

Cloth fiber	Processing method	After processing	After washing 5 times	After dry-cleaning twice
Polyamide	Example 5	5.0×10^7	1.1×10^8	1.0×10^8
Polyester	Example 5	4.8×10^7	1.2×10^8	1.2×10^8
Cotton/Polyester	Example 10	1.3×10^6	7.5×10^7	7.4×10^7

Example of practice 16



7.16 g of ester acrylate indicated by the above formula and 25.6 g of butyl ester acrylate are heated and stirred for 5 hours at 50°C in 150 cc of toluene having 0.3 g of benzoyl peroxide under nitrogen, and co-polymerization is performed.

Polyester fiber cloth is coated using a toluene solution (approximately 20 % solids) containing the above co-polymer, polyamide. After air drying, thermal processing is done for 5 minutes at 140°C. A coated cloth with excellent bonding and oil repellent properties is acquired.

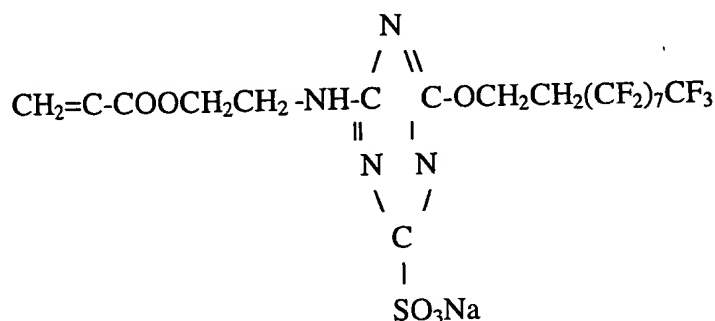
Result of oil repellent test

Cloth fiber	Processing method	After processing	After washing 5 times	After dry-cleaning twice
Polyamide	Example 2	100	100	100
Polyester	Example 2	100	100	100

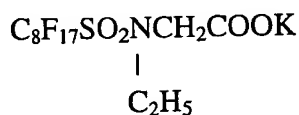
Example of practice 17



And



53.2 g and 77.2 g of each ester methacrylate monomer indicated in the above formula and 70 g of acetone are added to 160 g of water containing 7 g of



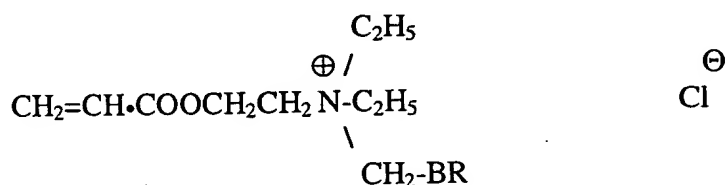
It is stirred well for 30 minutes at room temperature under nitrogen. Next, the temperature is raised to 50°C, and 0.65 g of potassium persulfate is added. A co-polymer is acquired by copolymerizing its dispersion for 2.5 hours at 50°C (polymer solids: approximately 29.7 %).

After diluting the above dispersion with water to make it 3 % solids, a fiber cloth is processed the same as in example of processing method 3, and a processing cloth with very good permanent oil repellent effects is acquired.

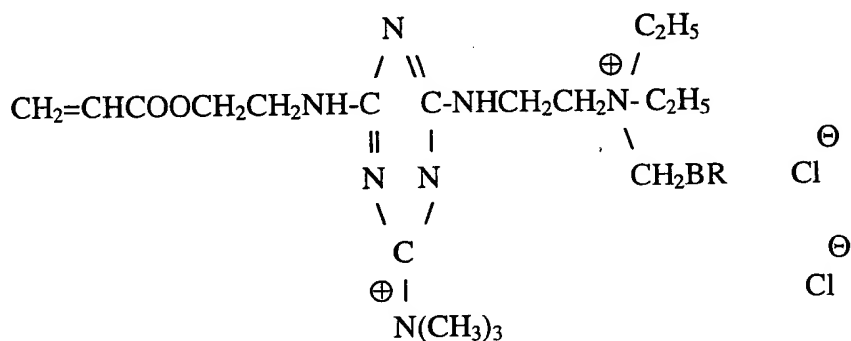
Result of oil repellent test

Cloth fiber	Processing method	After processing	After washing 5 times	After dry-cleaning twice
Polyamide	Example 2	>100	>100	>100
Polyester	Example 2	>100	>100	>100
Cotton	Example 7	>100	>100	>100

Example of practice 18



And



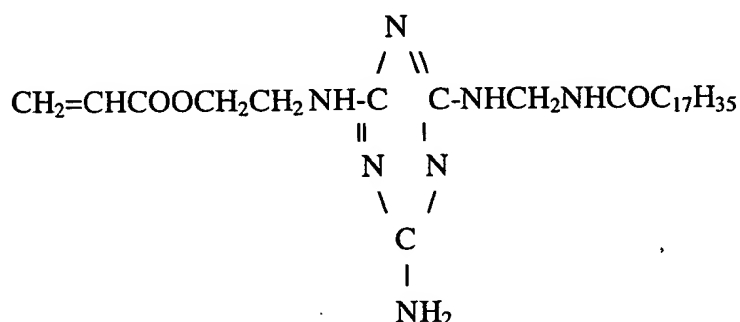
89.4 and 52.7 g of each ester acrylate monomer indicated in the above formula are added to 450 g of water. It is stirred well at room temperature under nitrogen. Next, 4.5 g of azobis isobutyl amizine hydrochloride is added as polymerization catalyst, and it is co-polymerized for 6 hours at 65°C.

After diluting the above co-polymer solution with water to make it 3 % solids, a fiber cloth is processed the same as in example of processing method 5, and a processing cloth with very good permanent static prevention effects is acquired.

Intrinsic surface resistivity (Ω)

Cloth fiber	After processing	After washing 5 times	After dry-cleaning twice
Polyamide	1.1×10^7	7.3×10^7	6.8×10^7
Polyester	1.3×10^7	7.7×10^7	7.0×10^7
Cotton/Polyester	1.0×10^7	5.8×10^7	5.0×10^7

Example of practice 19



And



52 g and 3.5 g of each monomer indicated in the above formula are co-polymerized in 300 g of dioxane under nitrogen for 5 hours at 50°C using 0.6 g of azobis isobutyronitrile as catalyst. After the reaction, 4.5 g of paraformaldehyde and 0.3 g of sodium carbonate are added, and it is heated and stirred for 3 hours at 70 to 80°C, and methylolization is performed.

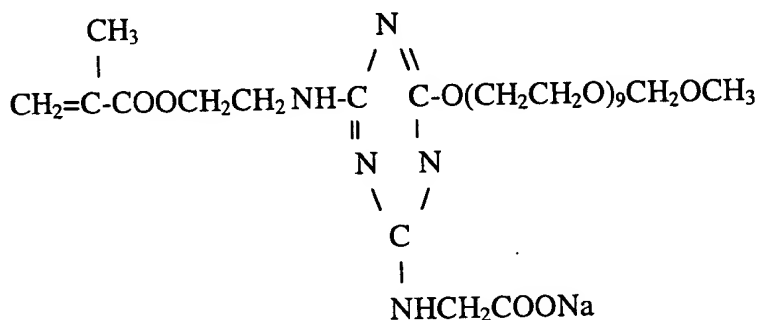
After the reaction, it is diluted by adding twice as much dioxane by weight. Next, an appropriate amount of Sumitex Accelerator ACX is added as a processing catalyst, and a processing bath is prepared.

Fiber cloth is immersed in it, and it is picked up at 100 % squeezing rate. After pre-drying, it is thermally processed. Next, it is washed and dried, and permanent water repellent effects are attained.

Result of water repellent test

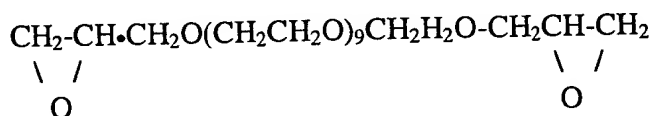
Cloth fiber	Processing method	After processing	After washing 5 times	After dry-cleaning twice
Polyamide	Example 2	100	100	100
Polyester	Example 2	100	100	100
Cotton	Example 7	100	90	90

Example of practice 20



50 g of monomer indicated in the above formula is added to 90 g of water containing 2 g of nonionic active agent (polyoxy ethylene nonyl phenyl ether). It is polymerized for 5 hours at 50°C using 0.25 g of potassium persulfate as catalyst.

After reaction, water is added to dilute it to make the total weight 1000 g. Next, 30 g of diglycidyl ether of polyethylene glycol indicated by



is added, and a treatment bath is prepared. Fiber cloth is immersed in it, and it is picked up at 100 % squeezing rate. After pre-drying, it is thermally processed for 5 minutes at 140°C. A processed cloth which is excellent in permanent static prevention and soil-resistance, especially the latter, is acquired.

Intrinsic surface resistivity (Ω)

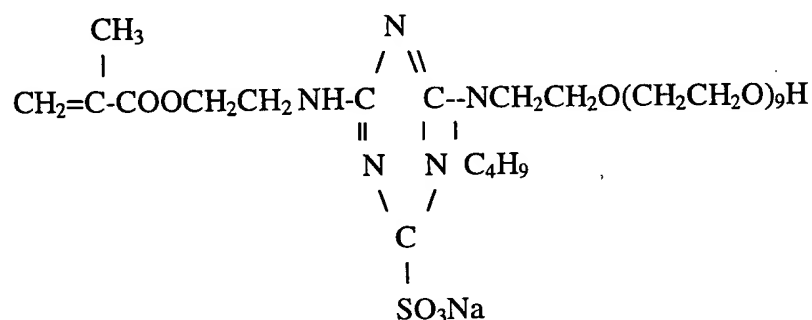
Cloth fiber	After processing	After washing 5 times	After dry-cleaning twice
Polyamide	2.3×10^7	9.6×10^7	9.5×10^7
Polyester	3.0×10^7	9.9×10^7	9.7×10^7
Cotton/Polyester	1.7×10^7	7.3×10^7	7.0×10^7

Soil resistance

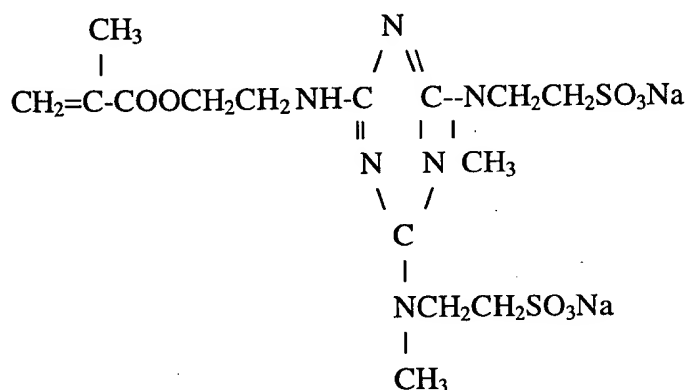
Cloth fiber	After processing	After washing 5 times	After dry-cleaning twice
Polyamide	++	+~++	+~++
Polyester	++	+~++	+~++
Cotton/Polyester	++	++	++

Also, the soil resistance test results are universally judged by the wet soil proof test method (Japan oil chemical academy method) and dry soil proof test (American Dyestuff Reporter, p 199, March 26, 1956), ease of removal of attached soil, and how well it prevents re-contamination during washing. It is indicated by ++ (very good), + (good), 0 (no change), and - (inferior) compared to untreated cloth.

Example of practice 21



And



40 g and 10 g of each monomer indicated in the above formula is added to 90 g of water containing 2 g of anionic active agent ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$). It is polymerized for 5 hours at 50°C using 0.25 g of potassium persulfate as catalyst.

After the reaction, water is added to dilute it to make the total weight 1000 g. Fiber cloth is immersed in it, and it is picked up at 100 % squeezing rate. After pre-drying, it is thermally processed for 5 minutes at 140°C . A processed cloth which is excellent in static prevention and soil-resistance is acquired.

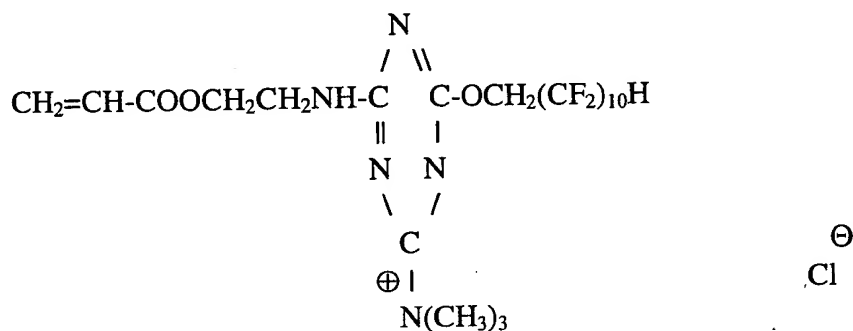
Intrinsic surface resistivity (Ω)

Cloth fiber	After processing	After washing 5 times	After dry-cleaning twice
Polyamide	2.5×10^7	9.5×10^7	9.0×10^7
Polyester	3.3×10^7	9.7×10^7	9.1×10^7
Cotton/Polyester	2.0×10^7	7.5×10^7	7.2×10^7

Soil resistance

Cloth fiber	After processing	After washing 5 times	After dry-cleaning twice
Polyamide	++	+~++	+~++
Polyester	++	+~++	+~++
Cotton/Polyester	++	++	++

Example of practice 22

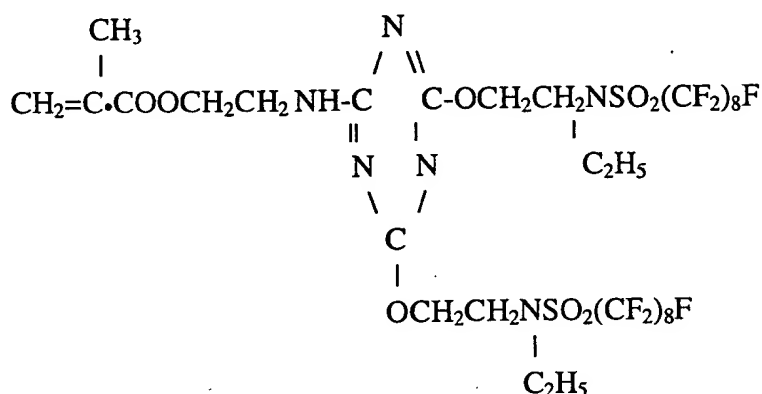


Ester acrylate indicated in the above formula is added to cationic active agent solution to make 5 % concentration, and a treatment bath is prepared by stirring it well. Fiber cloth is immersed in it, and it is picked up at 100 % squeezing rate. After drying, it is thermally processed for 5 minutes at 140°C. A processed cloth which is excellent in oil resistance and wrinkle resistance is acquired.

oil resistance

Cloth fiber	After processing	After washing 5 times	After dry-cleaning twice
Polyamide	>100	>100	>100
Polyester	>100	>100	>100
Cotton	>100	100	100

Example of practice 23

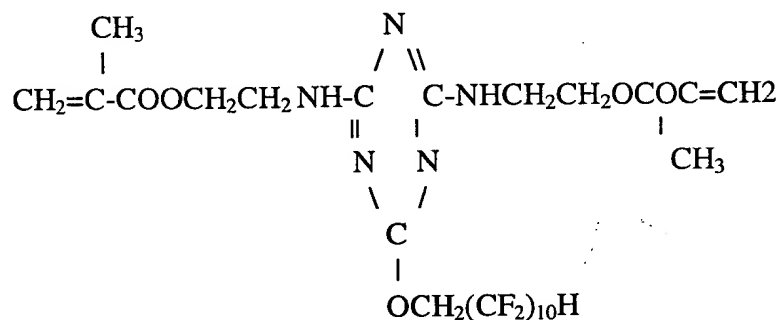


Ester methacrylate indicated in the above formula is added to dioxane to make 5 % concentration, and a treatment bath is prepared. Fiber cloth is immersed in it, and it is picked up at 100 % squeezing rate. After drying, it is thermally processed for 5 minutes at 140°C. A processed cloth which is excellent in oil resistance is acquired.

Oil resistance

Cloth fiber	After processing	After washing 5 times	After dry-cleaning twice
Polyamide	>100	>100	>100
Polyester	>100	>100	100
Cotton	>100	>100	100

Example of practice 24



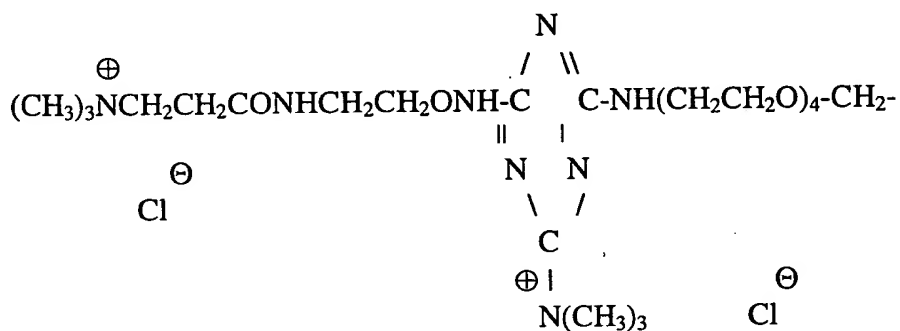
Ester methacrylate indicated in the above formula is added to AN anionic active agent solution to make 5 % concentration, and a treatment bath is prepared by stirring it well. Fiber cloth is immersed in it, and it is picked up at 100 % squeezing rate. After drying, it is thermally processed for 5 minutes at 140°C. A processed cloth which has excellent oil resistance and wrinkle resistance is acquired.

Oil resistance

Cloth fiber	After processing	After washing 5 times	After dry-cleaning twice
-------------	------------------	-----------------------	--------------------------

Polyamide	>100	100	100
Polyester	>100	100	100
Cotton	100	90	90

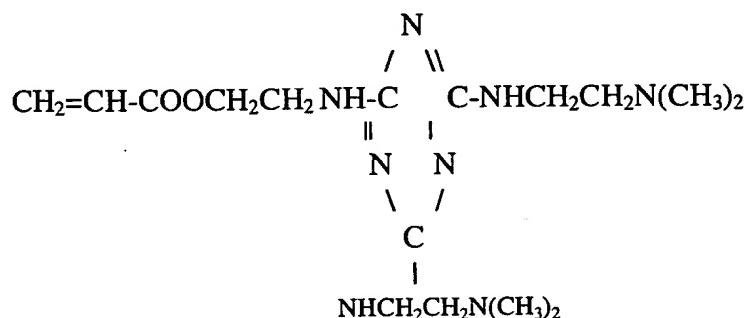
Example of practice 25



A bistriazine derivative indicated by the above formula is added to a nonionic active agent solution to make 5 % solution, and a treatment bath is prepared by stirring it well. Cotton-polyester cloth is immersed in it, and it is picked up at 80 % squeezing rate. After drying, it is thermally processed for 5 minutes at 140°C. A processed cloth which has excellent static prevention, soil resistance, and wrinkle resistance is acquired.

Cloth fiber	After processing	After washing 5 times	After dry cleaning twice
Surface resistance (Ω)	1.0×10^7	4.8×10^7	4.3×10^7
Soil results	++	++	++

Example of practice 26



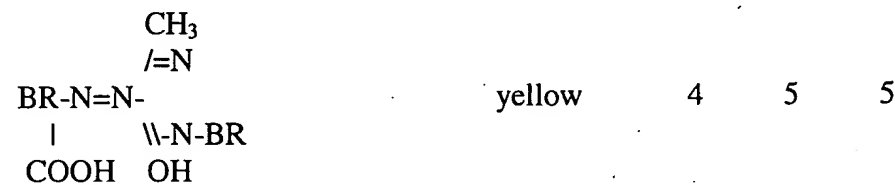
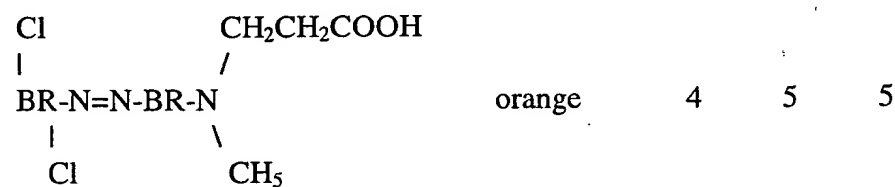
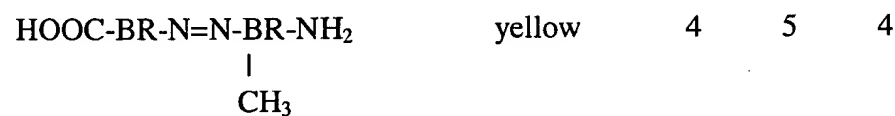
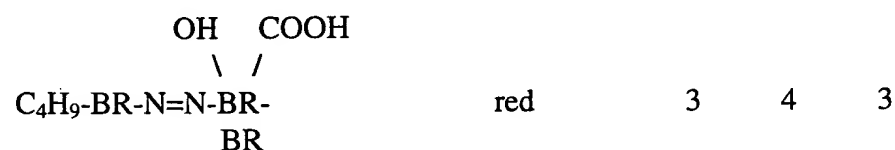
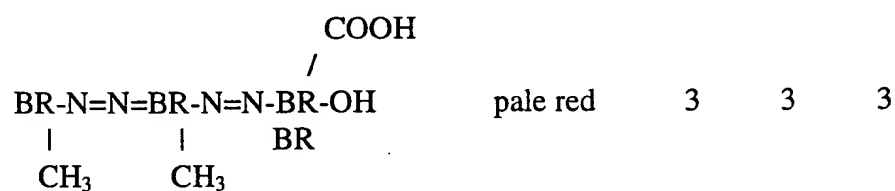
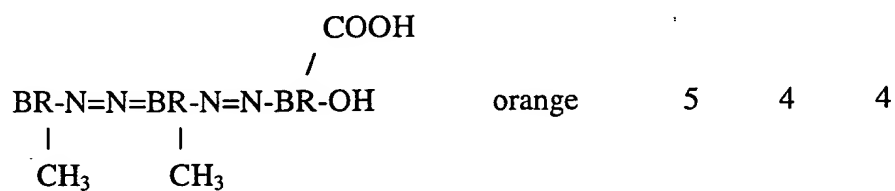
4 g of THE monomer indicated by the above formula and 96 g of acrylonitrile are added to 600 g of water containing 1 g of $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$, and stirred well. Under nitrogen, 0.9 g of potassium persulfate and 0.5 g of sulfite soda are added, and it is reacted for 3 hours at 50°C .

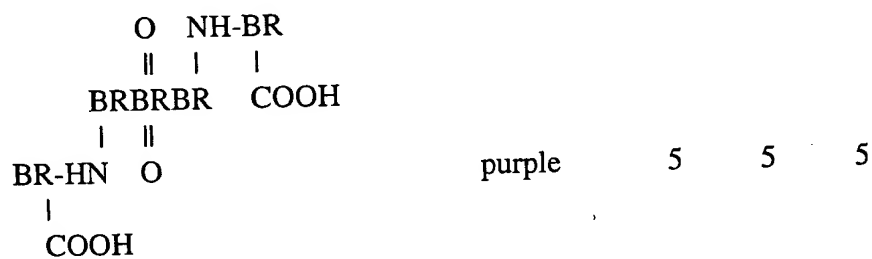
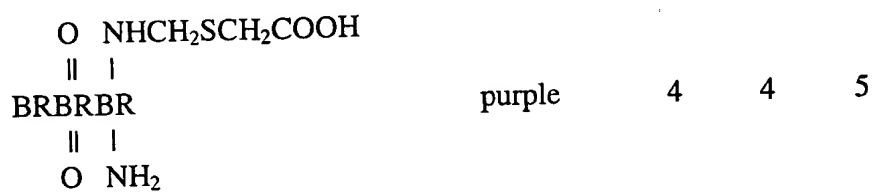
This polymer is dissolved in dimethyl formamide to make a 20 % concentration. It is fed at 1.7 m/min. into a solidifying bath at 40°C consisting of a 40 % solution of dimethyl formamide from a nozzle (0.08 mm ϕ x 50 hole), and it is thermally drawn to 5 times its length in glycerin at 130 to 135°C . This thread has approximately 1.54 g/d strength and approximately 14 % stretch.

Of course, this reformed fiber can be dyed by conventional dye or cationic dye for polyacrylonitrile fiber. However, you can attain a dyed object with practical durability even with direct dye, acid dye, metal-based dye, dispersion dye, etc.

The color tone of the dyed object when the following dye is used for 3 % o.w.f and it is dyed for 1.5 hour at a 1:30 bathing ratio, 90 to 100°C temperature is shown in the following. Both dye efficiency and durability (light-resistance, washing-resistance, dry-cleaning resistance, friction resistance) satisfy practical values sufficiently.

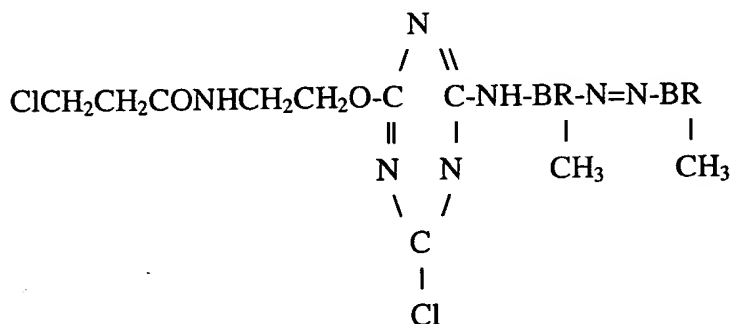
C-I-Acid Yellow 9 (Yellow)
 C-I-Acid Red 180 (Red)
 C-I-Mordant Yellow 1 (Yellow)
 C-I-Disperse Yellow 3 (Yellow)
 C-I-Disperse Blue 7 (Blue)
 C-I-Acid Yellow 27 (Yellow)
 C-I-Acid Blue 102 (Blue)
 C-I-Mordant Red 15 (Orange)
 C-I-Disperse Red 7 (Red)



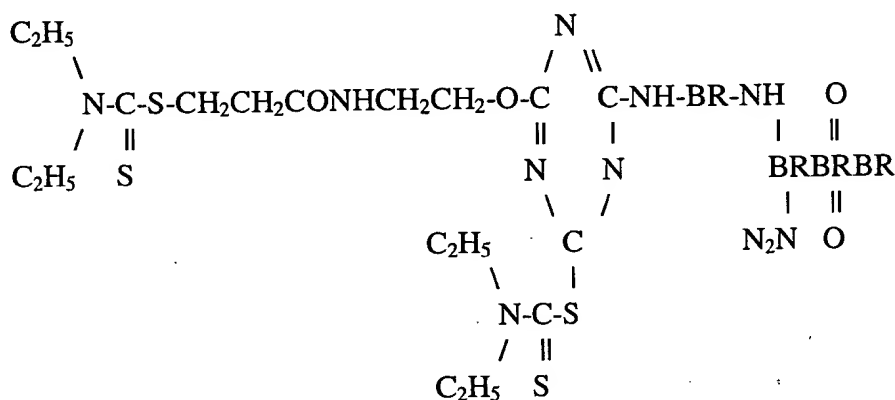


Example of practice 28

(i)



(ii)



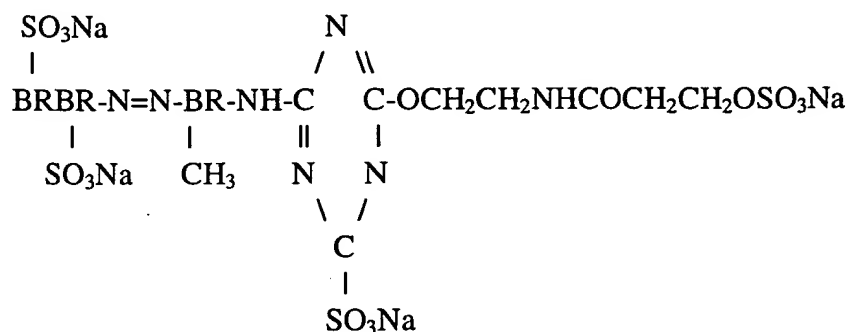
3 g of the dye indicated in the above (i), (ii) are dispersed in 3000 g of water using 5 g of non-ionic active agent. Next, 100 g of reform propylene fiber containing 3 % (weight) of polyethylene polyamine is immersed in it, and it is dyed for 1 hour at 110°C while enclosed tightly. This dyed object is washed and dried once, and it is thermally processed for 5 minutes at 110°C. After soaping, washing and drying, a dyed fabric which has thick (dark) color and durability is acquired.

Dying results

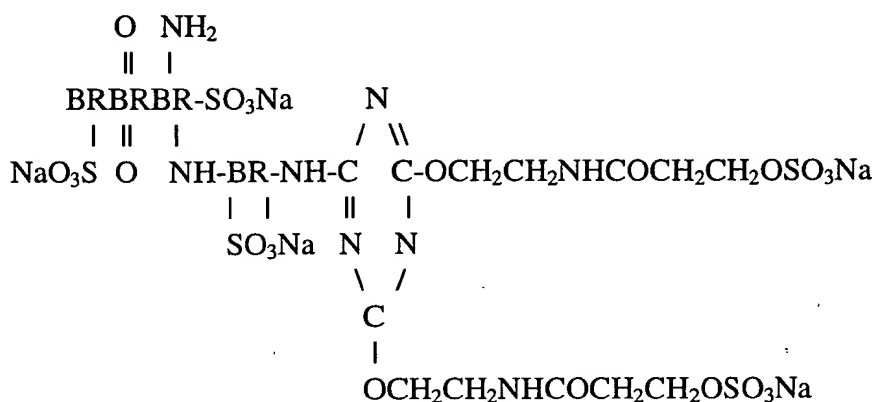
Dye	Color	Sunlight	Washing	Dry Clean
(i)	yellow	5	5	5
(ii)	blue	4	5	5

Example of practice 29

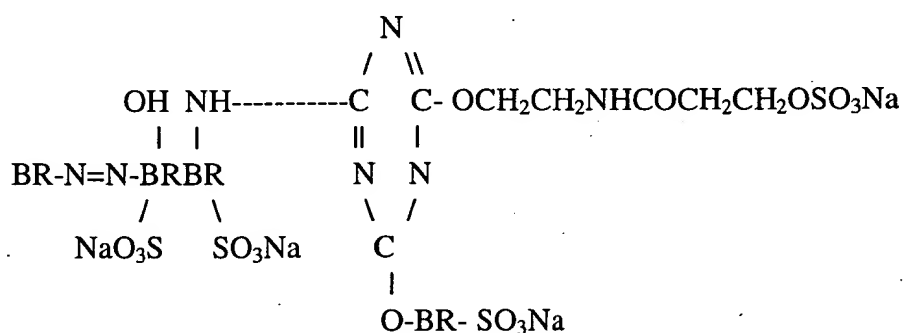
(i)



(ii)



(iii)



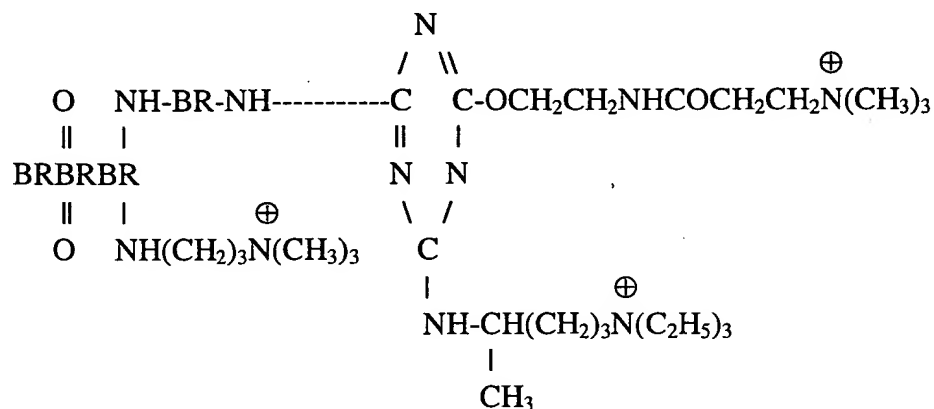
Cotton cloth is immersed in a solution which contains 1 % of the above dye, 1 % of sodium bicarbonate, and it is picked up at 100 % squeezing rate, and then it is dried at 70°C. Next, it is processed for 3 minutes by hot steam at 105°C temperature. After washing, soaping, washing, and drying, a durable dyed object is acquired.

Dying Results

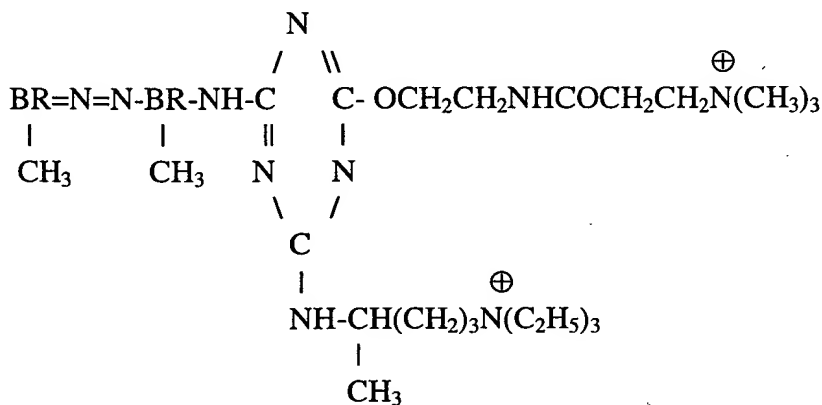
Dye	color	sunshine	washing	dry clean
(i)	yellow/orange	5 or more	5	5
(ii)	blue	5 or more	5	5
(iii)	red	5 or more	5	5

Example of practice 30

(i)

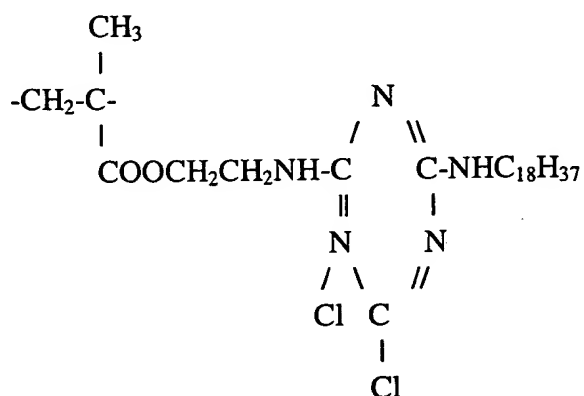


(ii)



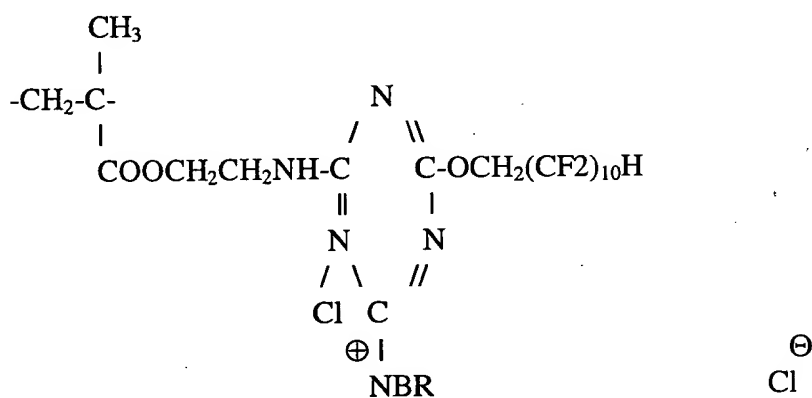
30% o.w.f of the above dye is used to dye a polyacrylonitrile fiber cloth by conventional methods (dying method according to cationic dye). After dying, the cloth is washed well and immersed in a sodium bicarbonate solution (1 %), and squeezed at 70°C and is dried. Next, it is steamed for 5 minutes in superheated steam. After that, it is cleaned, washed, and dried. The durable dyed objects in (i) and (ii) are acquired.

Example of practice 31



By using polymer which has the unit structure indicated in the above formula instead of the polymer in example of practice 1, similar excellent permanent water-repellent results are attained.

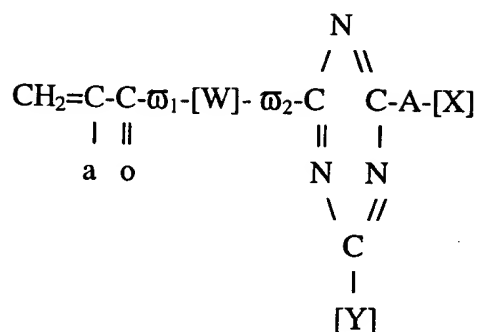
Example of practice 32



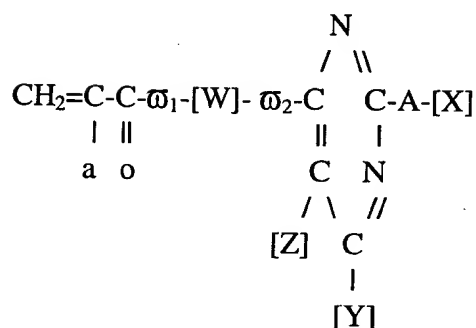
By using polymer which has the unit structure indicated in the above formula instead of the polymer in example of practice 8, similar excellent permanent effects are attained.

Sphere of patent request

[I]



[II]



In the above formula [I], [II], a indicates an H or an alkyl group.
 ω_1 indicates -O-, -S-, -N- (b is H or N-substitution group).

|

b

ω_2 indicates similar groups as ω_1 . (it could be either the same or different).

[W] indicates a substituted or non-substituted alkylene, cycloalkylene, arylene, aralkylene, or heterocycle group. (two or more of the above groups could be directly joined or joined indirectly through chemical bonding, or they could be joined by both direct bonding and indirect bonding.)

[X] indicates hydrogen carbide remaining groups or fluorinated hydrogen carbide remaining groups (a substitution group or chemical bonding group could be contained in the group).

A indicates a joint group of [X] and a carbon atom of the triazine or pyrimidine ring. (for example, -O-, -S-, -N-, etc.)

|

b

[Y] is a group indicated by

$\text{CH}_2=\text{C}-\text{C}-\omega_1-[\text{W}]-\omega_2-[\text{X}]-\text{A}-$, reaction group, or an addition substituting group.

| ||

a o

[Z] indicates H or an addition substituting group.

Also, three kinds of

$[\text{X}]-\text{A}-$, $[\text{Y}]-$, $\text{CH}_2=\text{C}-\text{C}-\omega_1-[\text{W}]-\omega_2-$, that are attached to carbon atom of

| |

a o

the pyrimidine ring of formula [II] can be attached to carbon position in the ring which has been substituted.

In addition, when the finishing process agent is the monomer of formula [I], [II], an active vinyl group such as an acryloyl group can be its related active group.

The finishing process agent of this invention is made up of triazine and/or pyrimidine derivatives that are indicated by the above general formulae [I], [II], and their polymers, co-polymers (containing polymer such as ter polymer, graft co-polymers, block co-polymers).

(5) Int. Cl.

⑤② 日本分類

日本国特許庁

⑪特許出願公告

C 09 k
B 29 d
D 06 m
C 07 d
C 08 f

13(9) E	0
13(9) E	1
13(9) B	31
16 E	47
16 E	461
48 D	0
25(5) K	111
26(3) B	32

⑩ 特 許 公 報

④④公告 昭和47年(1972)6月 8日

発明の数 1

(全50頁)

1

⑤4成型品の仕上・加工剤

②特 願 昭 4 2 - 6 8 8 9 4

②出 願 昭 4 2 (1 9 6 7) 1 0 月 2 6 日

⑦2 発 明 者 石 束 晃 一

京都市左京区北白川山の元町 16

⑦①出願人 第一レース株式会社

大阪市東区南本町 4 の 47

代理人 弁理士 島田堅三

発明の詳細な説明

本発明は成型品に柔軟・撥水・撥油・静電気防止、汚れ防止、染色などの恒久的仕上・加工を施し得る仕上加工剤を提供することをその目的とするものでこの仕上加工剤は以下の一般式〔Ⅰ〕〔Ⅱ〕にて表わされる少なくとも１個のアクリロイル基、メタアクリロイル基などの重合性基ならびに少なくとも１個の仕上・加工剤母体を夫々置換基中に含有するトリアジン誘導体、ビリミジン誘導体、ならびにそれらの重合体、共重合体よりなるものである。

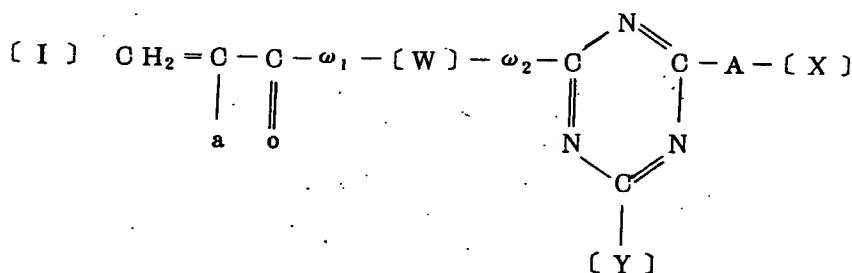
2

※ 本発明の仕上・加工剤は現在迄に見られる仕上加工剤母体を含有するトリアジン系、ピリミジン系誘導体の仕上・加工効果とくに恒久性効果を著しく改良したものである。すなわちその単量体は活性アクリル基によつて成型品基質のヒドロキシル基、アミノ基などの官能基に対する結合力を有するようになる。また容易に重合、共重合などの形式で相当する単位構造を含有する高分子系仕上加工剤となる。

10 このように成型品に対する結合性や高分子化による成型品に対する親和性、相容性によつて恒久的仕上・加工効果が著しく高められる。

またさらに環の炭素原子に付く反応性基を有する場合、その恒久的仕上・加工効果はさらに顕著となる。

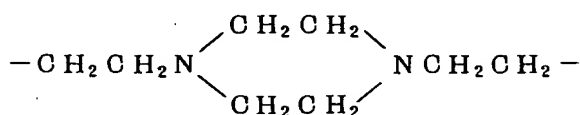
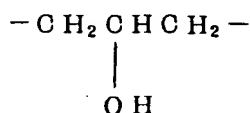
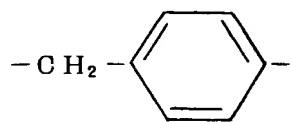
本発明の仕上・加工剤は以下の一般式〔Ⅰ〕、〔Ⅱ〕にて表わされるトリアジン、ピリミジン誘導体、ならびにそれらの重合体、共重合体（但しターポリマー、グラフトコポリマー、ブロックコポリマーなどの重合体も包含する）である。



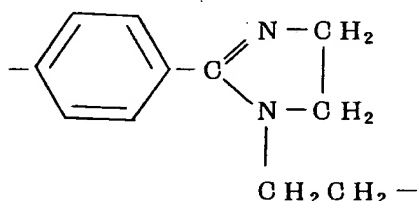
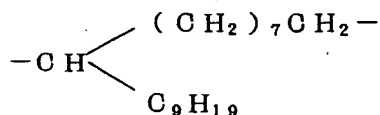
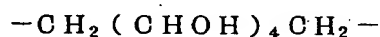
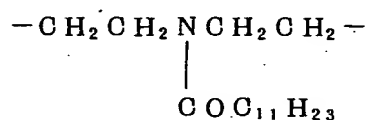
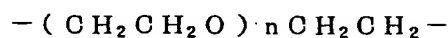
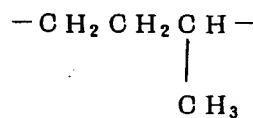
4



5

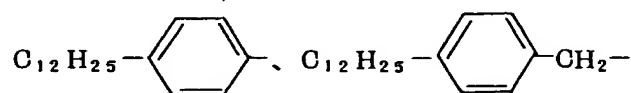
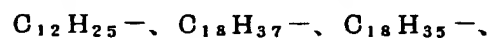


6



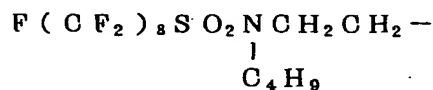
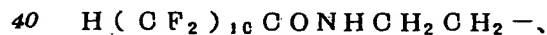
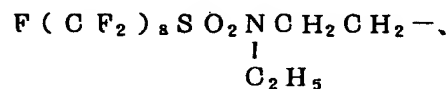
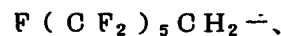
〔X〕にて表わされる本発明の仕上・加工剤の作用母体としての炭化水素残基、フッ素化炭化水素残基はその加工目的に応じて任意に選択し得るが、以下に柔軟、撥水、撥油、静電気防止、汚れ防止剤について例示する。

すなわち柔軟、撥水を主目的とする場合は〔X〕は疎水性炭化水素残基を適当とし、たとえば



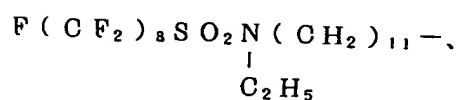
などがあげられる。

また撥水とくに撥油、防汚効果を主目的とする場合にはフッ素化炭化水素残基、たとえば



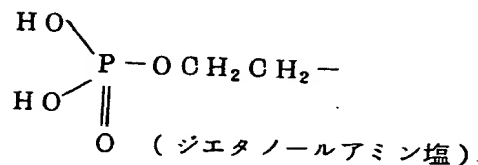
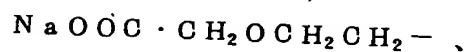
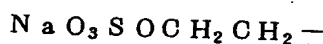
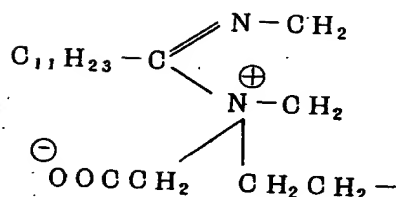
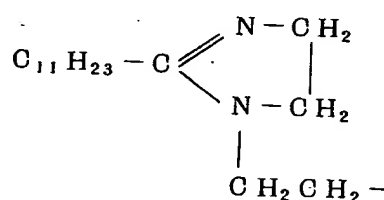
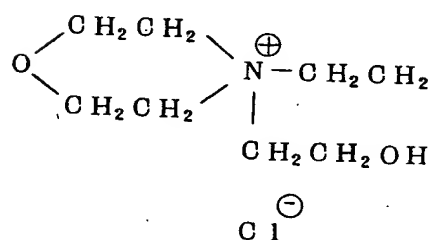
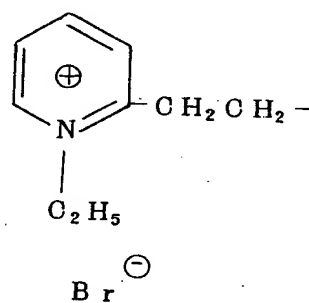
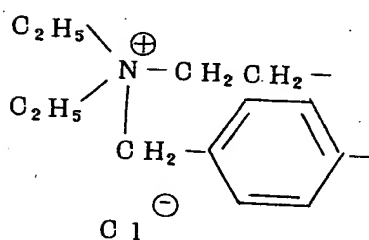
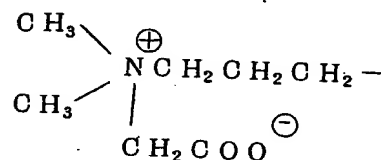
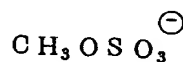
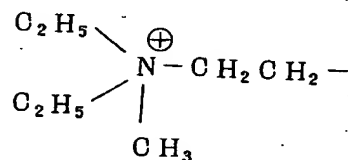
7

8

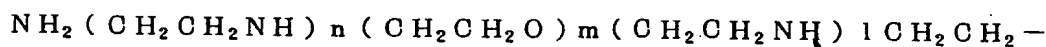
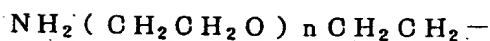
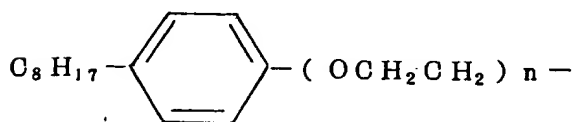
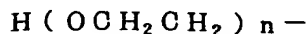


などのパーフルオロ、ポリフルオロ炭化水素残基があげられる。

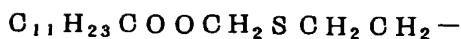
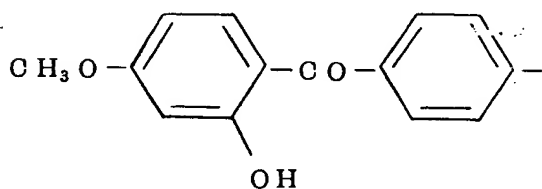
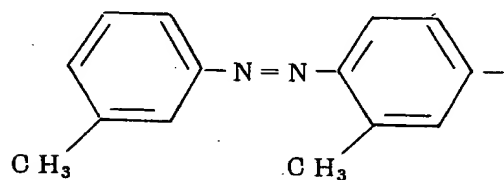
※ また静電気防止、汚れ防止剤を主目的とする場合にはイオン性基（カチオン、アニオン、両性基）水和性基（たとえば非イオン性基）を含有する炭化水素残基、たとえば以下の諸例をあげることができる。



9



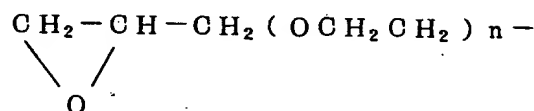
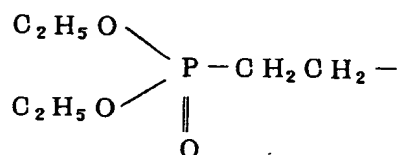
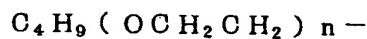
その他作用母体を染料、安定剤、接着剤、コーティング剤などすることにより夫々同様に本発明の仕上・加工剤として提供される。



また〔X〕とトリアジン環、ピリミジン環の環の炭素原子との連結基を表わす-A-、反応性基を表わす〔Y〕-、付加的置換基を表わす〔Y〕-、〔Z〕-としては、たとえば工業化学雑誌第67巻第1号17~25頁(1964年)中に記載されているごとく広く公知であるが以下に説明する。

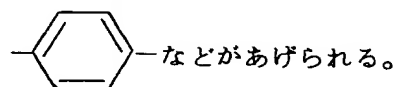
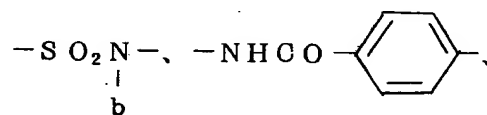
すなわち-A-としては一般的に-O-

10



-S-, -N-のエーテル結合、チオエーテル結合、
b

アミノ結合が有利であるがその他-CON-,
b



25

また〔Y〕としては、とくに反応性基を表わす

30 ものが好ましく、以下にその諸例を示す。

(1) ハロゲン原子

ハロゲン原子としてはとくにクロルが好ましい。

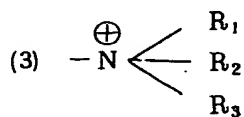
(2) -SO₃H

但し上記スルホン酸基はそのアンモニウム塩、
35 金属塩、たとえばマグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩のようなアルカリ土類金属塩、およびとくにナトリウム塩、カリウム塩のようなアルカリ土類金属塩、およびとくにナトリウム塩、カリウム塩のようなアルカリ金属塩の形のものが適当である。

(例) -SO₃Na, -SO₃Kなど

11

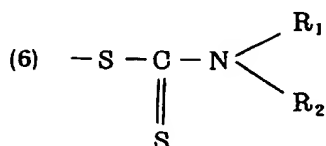
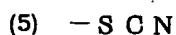
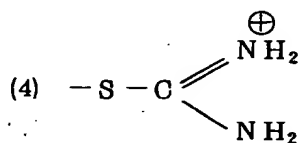
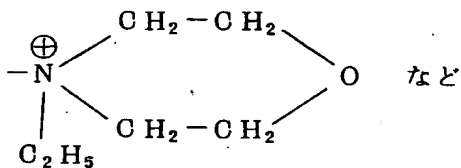
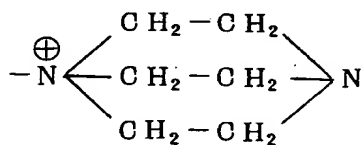
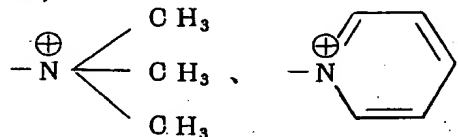
12



上記式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は置換または非置換の脂肪族基を表わし、同種でも異種でもよい。

また R_1 、 R_2 、 R_3 のうちの少なくとも2つが相互に合体して、窒素原子Nとともに複素環を形成してもよく、この場合その窒素原子は一重結合を介してか、または一重結合と二重結合を介してこれらの複素環中に存在する炭素原子と連結するものとする。

(例)

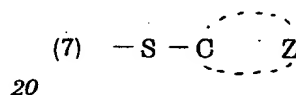
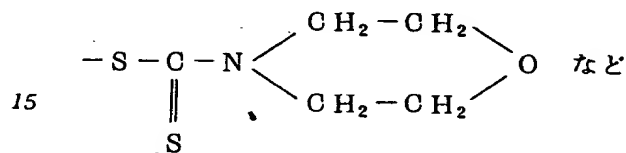
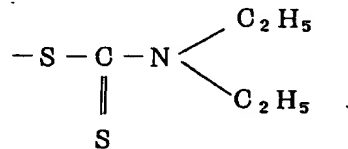


上式中、 R_1 は置換または非置換の炭化水素基

または複素環基を、 R_2 はH、または R_1 にて表わされる基(但し R_1 と同種でも異種でもよい)を表わす。

また R_1 と R_2 が相互に合体して、窒素原子Nとともに複素環を形成していてもよい。

(例)

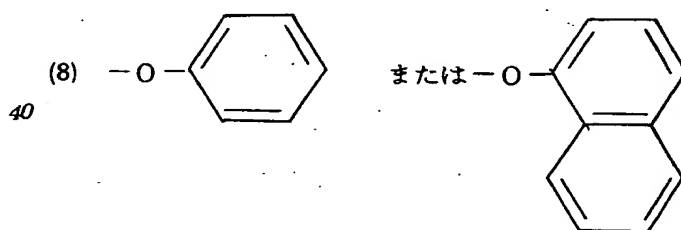
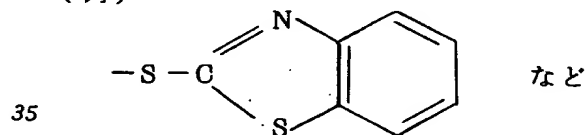


上式中 $-C \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} Z$ は5員または6員の複素環を

表わし、Zは複素環を形成するのに必要な非金属原子団を表わす。但し前記複素環はさらに他の置換分を有していてもよく、かつ縮合環系の一部を形成するものであつてもよい。

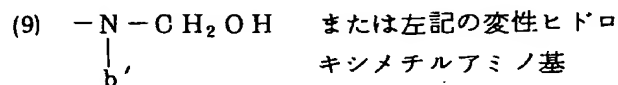
しかし複素環をトリアジン環、ピリミジン環に結び付ける硫黄原子は、該複素環中に存在する酸素、硫黄、窒素またはセレン原子に隣接する炭素原子に付くを可とする。

(例)



13

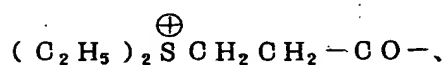
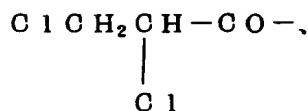
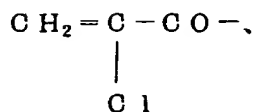
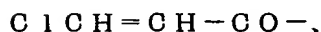
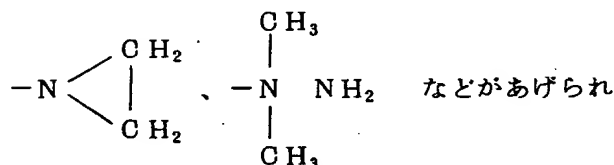
上記芳香環中にはさらに置換基、たとえばとくにクロル、ニトロ、スルホン酸基を含有していてもよい。また上式の酸素原子は硫黄原子であつてもよい。



上式中 b' は H またはアルキル基、メチロール基などの N-置換基を示す。なお変性ヒドロキシメチルアミノ基としては、一般的に低級アルコールにより変性されたアルコキシメチルアミノ基(たとえばメトキシメチルアミノ基、ブトキシメチルアミノ基)などがあげられる。

(10) その他

その他の反応性基として、 $-CCl_3$ 、 $-OCH_2Cl$ 、 $-OCHCl_2$ 、 $-N_3$ 、



14

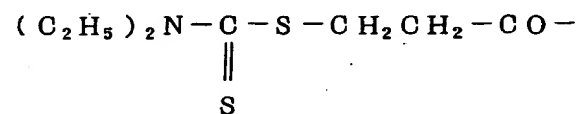
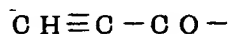
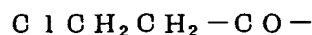
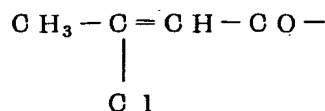
※る。

また〔Y〕-として表わされる付加的置換基としては、たとえばヒドロキシル基、アルコキシル基、アミノ基、置換アミノ基、メルカプト基、置換メルカプト基、アリール基などがあげられる。

また〔Z〕-として表わされるピリミジン環の付加的置換基としてはクロル、シアノ、ニトロ、アセチル、カルボキシメチル、カルボン酸アミド、スルホンアミドなどがあげられる。

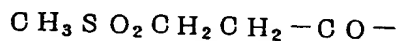
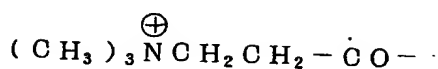
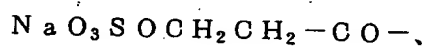
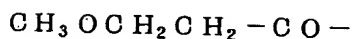
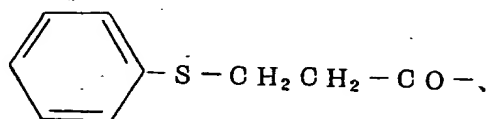
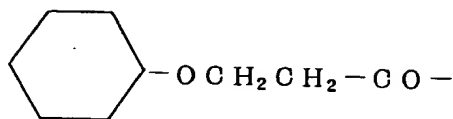
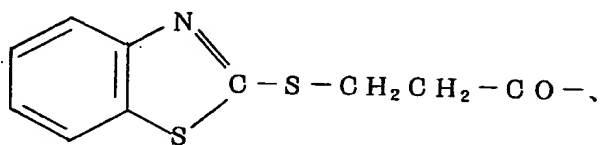
また仕上・加工剤が一般式〔I〕,〔II〕式としての単量体を表わす場合、アクリロイル基などとして示される活性ビニル基は、その関連する活性基であつてもよいことは勿論言うまでもない。

以下にその諸例を記載する。

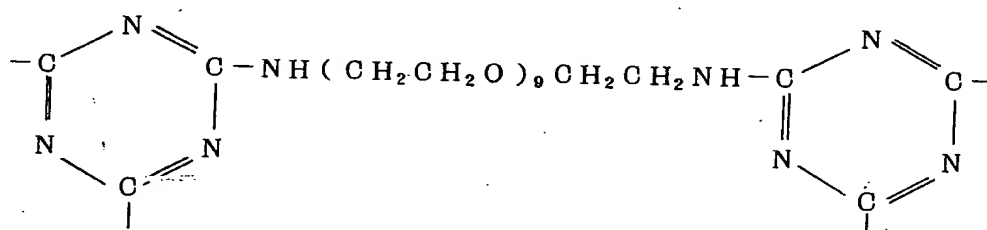


15

16

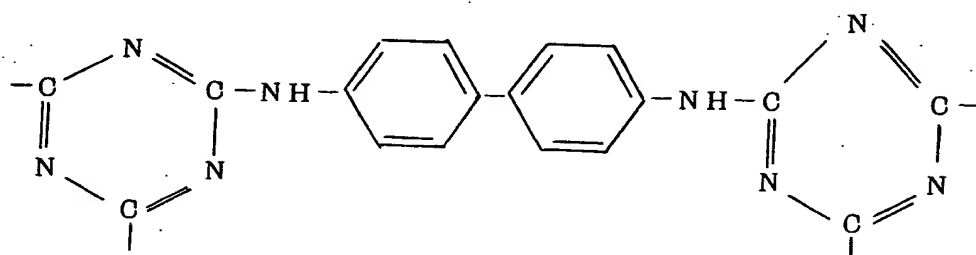
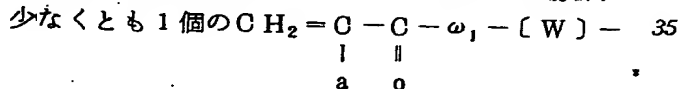


なお本発明の仕上・加工剤において作用母体 $[X]$ が2個の連結基 $(-A-)$ を介して環の炭素原子に付き、トリアジン環、ピリミジン環を架橋する形式であつてもよい。
 20 (例) 静電気防止剤、汚れ防止剤の場合



また $[Y]$ として表わされる付加的置換基が環の炭素原子に付き、トリアジン環、ピリミジン環を架橋する形式であつてもよい。なおこの場合、
 少なくとも1個の $\text{CH}_2=\text{C}(\text{a})-\text{C}(\text{o})=\omega_1-[W]-$ (例)

ω_2- および少なくとも1個の $[X]-A-$ は残りの環の炭素原子のいずれに付いてもよい。

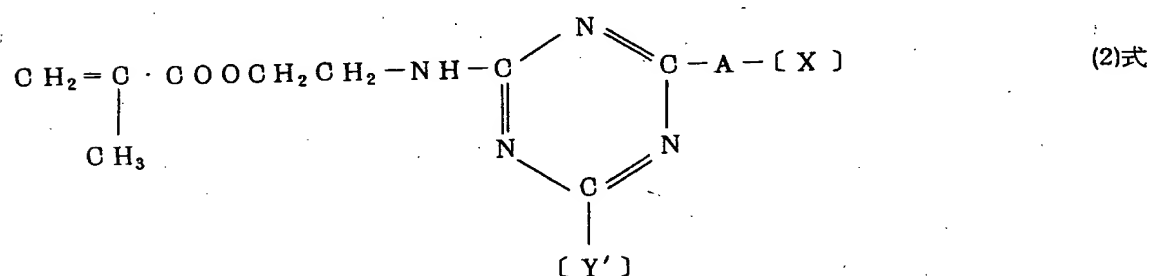
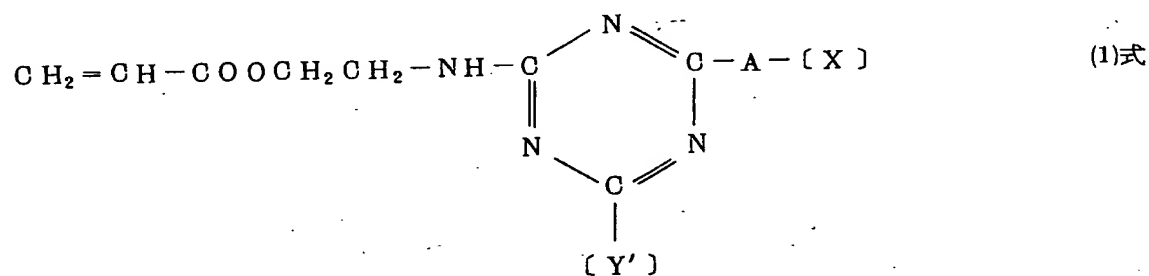


17

18

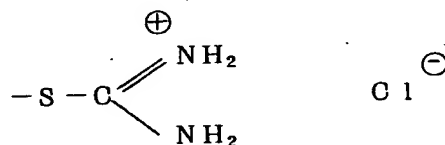
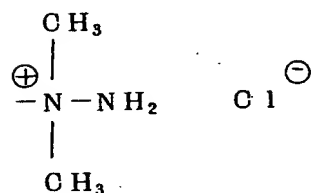
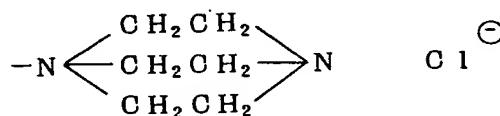
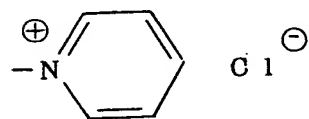
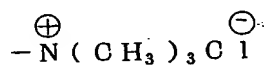
ここに本発明仕上・加工剤の中比較的合成工程の簡単な、しかも恒久的効果のすぐれた反応性処理剤として以下の(1), (2)式にて示される所の反応性基を有するアクリロイルまたはメタアクリロイ※

※ルオキシエチルアミノ・トリアジン誘導体ならびにその重合体、共重合体についてさらにその具体的諸例を記載することとする。



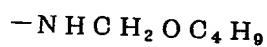
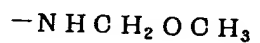
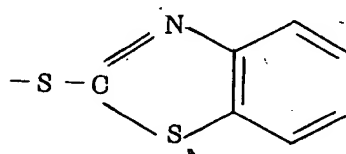
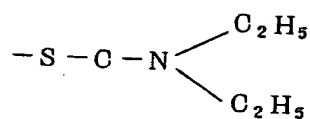
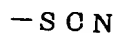
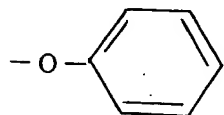
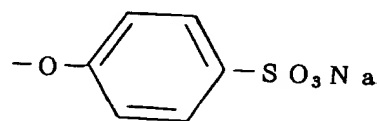
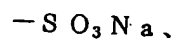
上記(1), (2)式において[Y']として使用せる反応性基は前述「Y」の説明中にて示した通りであるが、その諸例は以下のごときである。

-Cl,



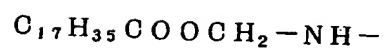
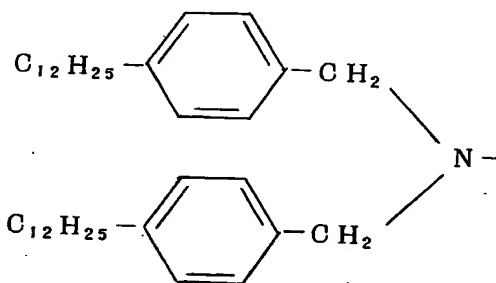
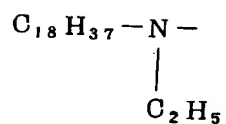
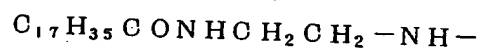
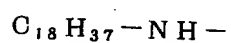
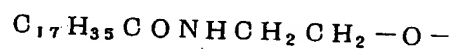
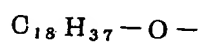
19

20

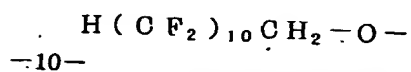
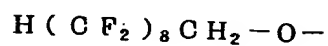


また上記(1), (2)式の作用母体と連結基〔X〕-A-の諸例を以下に記載する。

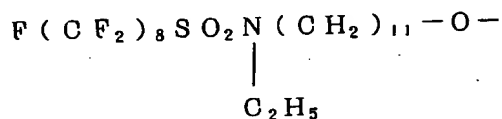
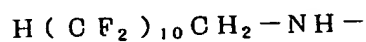
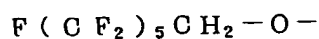
〔撥水剤の場合の例〕



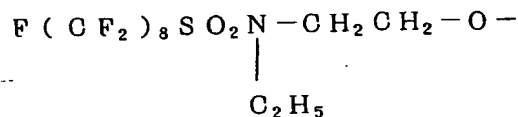
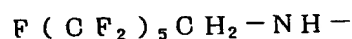
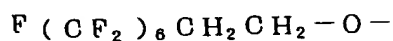
〔撥油剤の場合の例〕



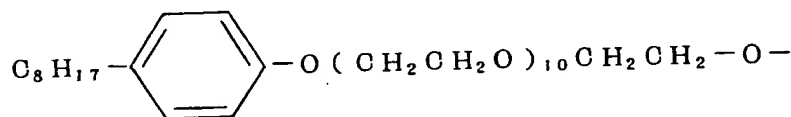
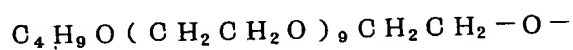
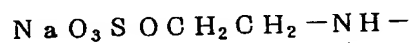
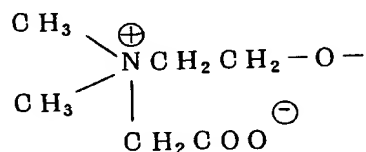
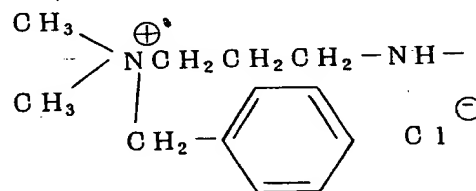
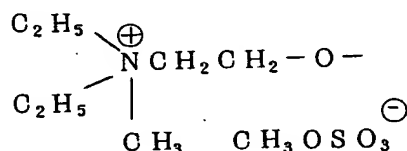
21



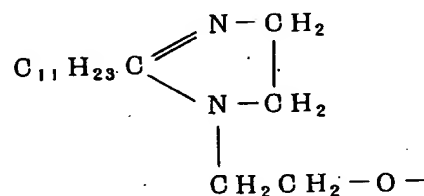
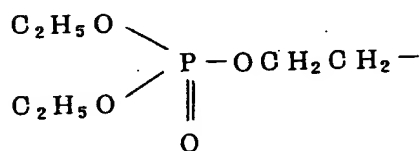
22



〔 静電気防止剤の場合の例 〕



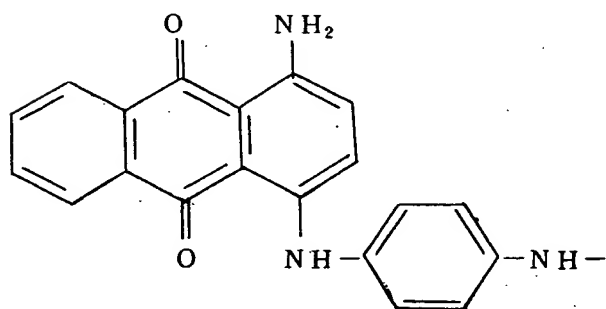
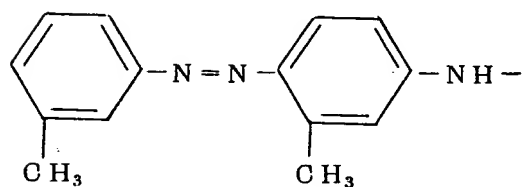
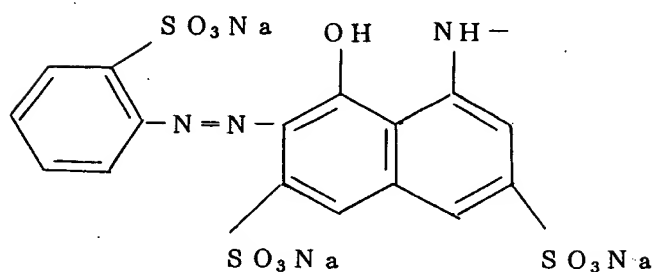
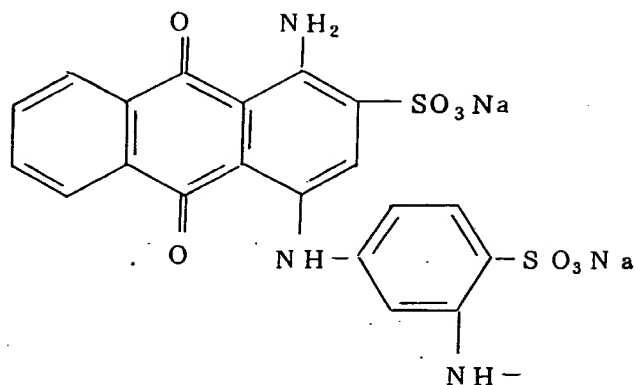
NATIONAL REFERENCE LIBRARY
OF SCIENCE AND INVENTION
-6 SEP 1972



23

24

〔染料の場合の例〕



なお前述〔X〕-A-と〔Y〕とは任意に組み合わせることによつて本発明の反応性仕上・加工剤として提供されるが作用母体の〔X〕中にイオン性基を有する場合は〔Y〕として反対イオン性の反応性基の使用を避けるべきである。

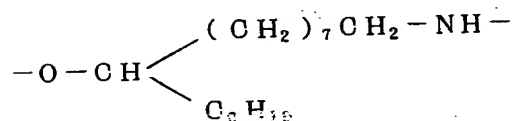
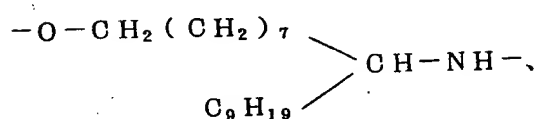
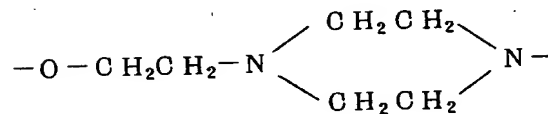
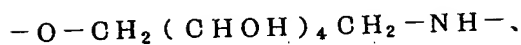
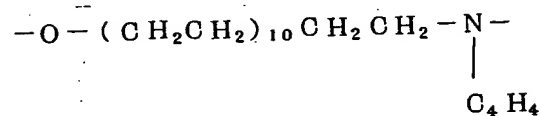
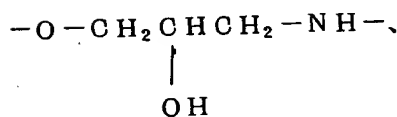
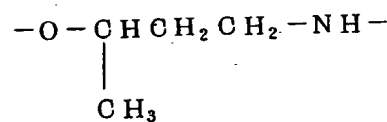
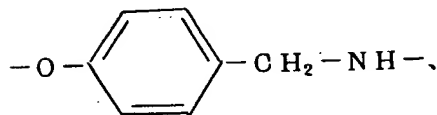
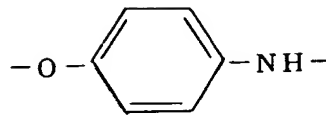
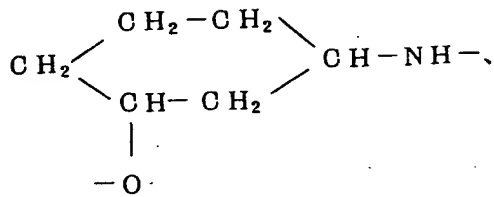
以上 $\text{CH}_2 = \underset{\text{a}}{\text{C}} - \underset{\text{o}}{\text{C}} - \omega_1 - [\text{W}] - \omega_2$ とし

て簡単な $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ -、 $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ - を例と

25

26

して記述したが、その他の $-\omega_1-[W]-\omega_2$ としてアミノ結合の諸例を記す。
 ついても同様であり、以下 ω_1 として $-O-$ 、 ω_2 として



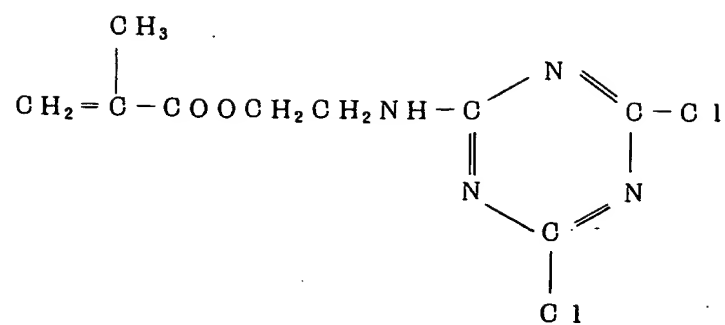
本発明の重合体の一般的製造法をメタアクリロ
 イルオキシエチルアミノ・トリアジン誘導体につ
 いて以下に例示する。

すなわち例えば(1)式のジクロロトリアジン誘導
 体を重合して得られる(2)式の単位構造を有するポ

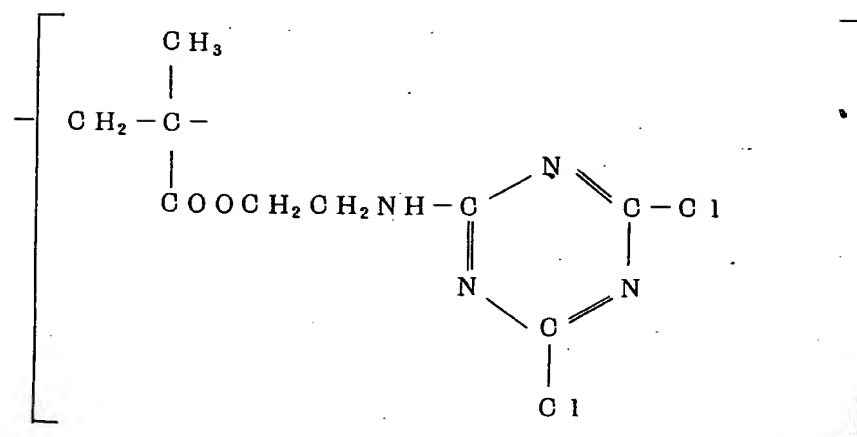
リマーを次いで $[X]-AH$ によつて、または
 $[X]-AH$ 、 $[Y]-H$ によつて環の塩素原子
 35を置換することによつて(1)式、(2)式のごとき単位
 構造を有する重合体を得られる。

27

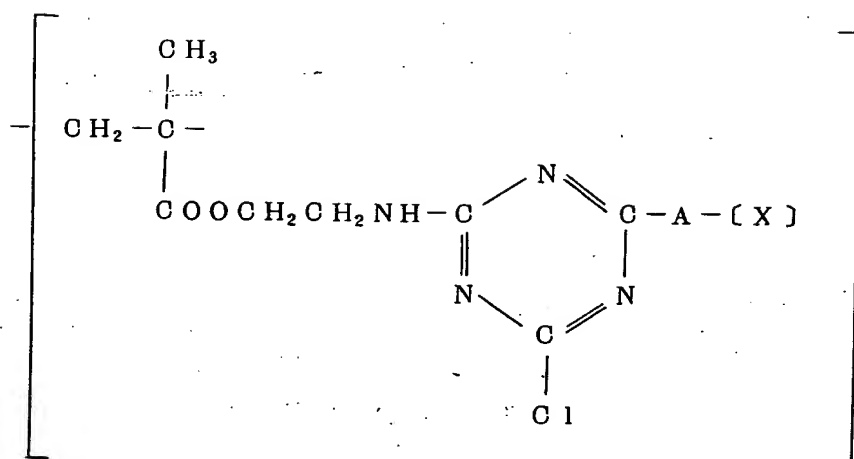
28



(1)



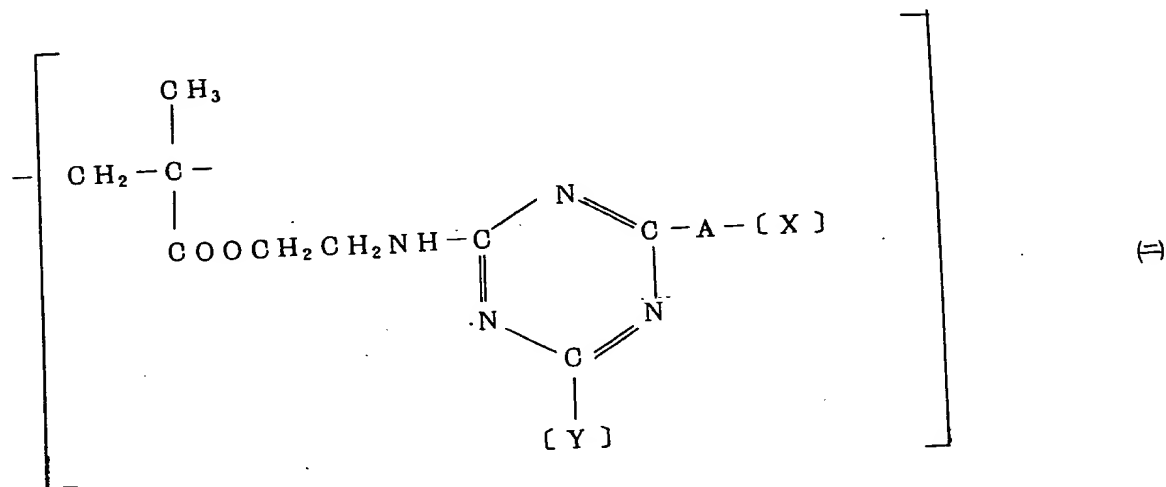
(2)



(3)

29

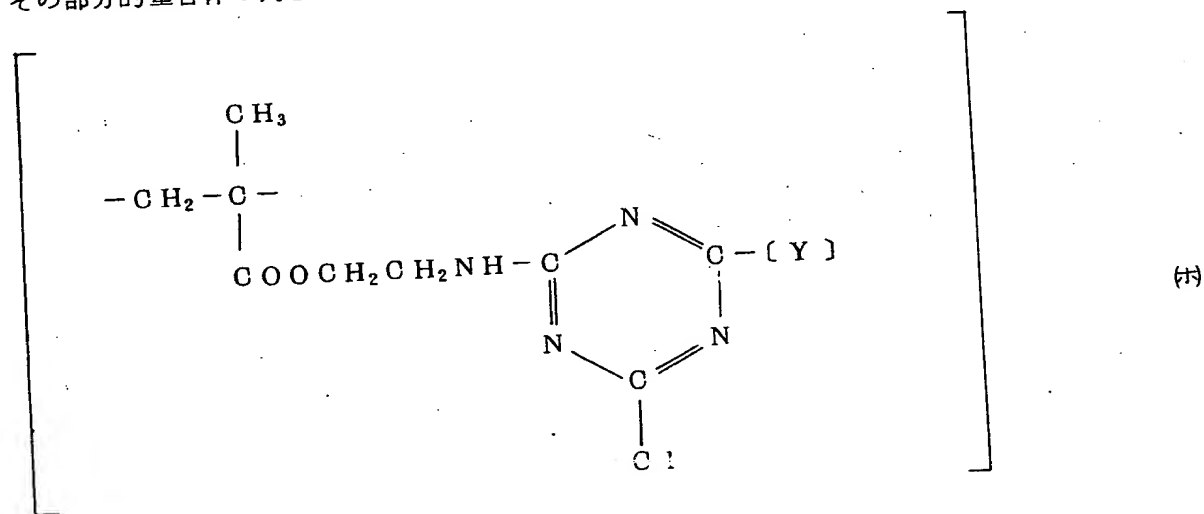
30



なお、(二)のごとき塩素置換単位構造は、製造条件によつて重合体の部分的であつても全体的であつてもよい。

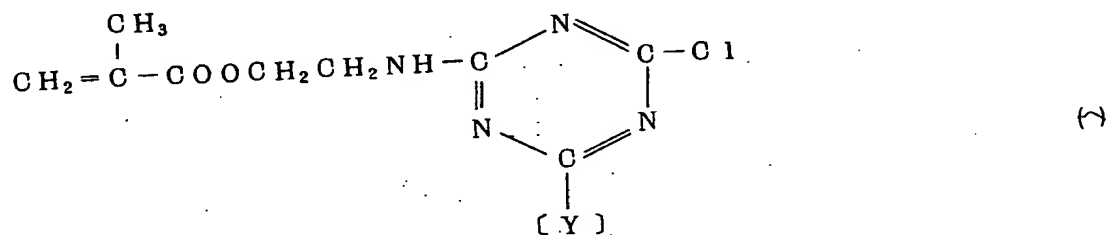
その部分的重合体の例として、たとえば(二)※

※の単位構造を有する重合体、(二)と(二)の単位構造を有する重合体、(二)と下式(三)の単位構造を有する重合体、(二)と(三)および(三)の単位構造を有する重合体のごとき共重合体形式をあげることができる。



また以下の(二)式にて示されるモノクロルトリアジン誘導体を重合して得られる(二)式の単位構造を有するポリマーを次いで $[\text{X}] - \text{AH}$ と反応せし、

定めることによつて前記(二)式のごとき単位構造を有する重合体を得られる。



32



※を重合して得られる前記(イ)式の単位構造を有するポリマー、ならびに更に〔Y〕-Hによつて環の塩素原子を置換することによつて前記(イ)式のごとき単位構造を有する重合体が得られる。

き単位構造を有する重合体が得られる。



- ・するポリマーが得られる。

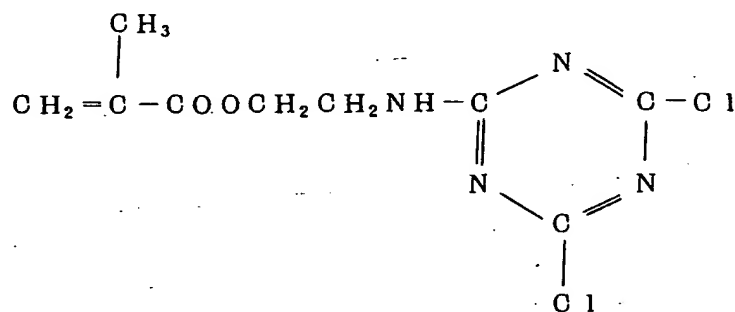


33

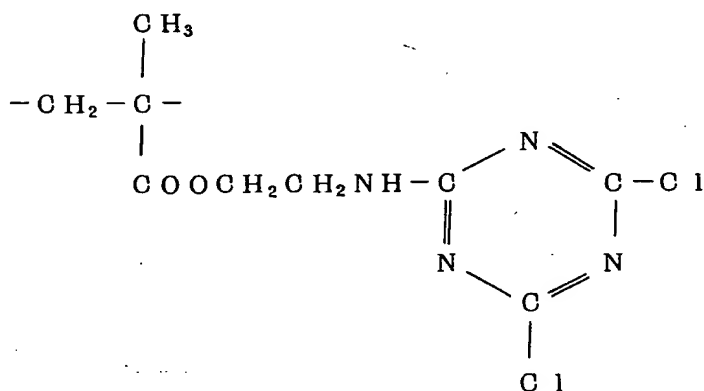
34

なお上記重合体の製造法においては、メタクリロイルオキシエチルアミノ-トリアジン誘導体を原料とする単一重合について述べたものであるが、言うまでもなく他のモノマーとのコポリマー、タ※

※-ポリマー、グラフトコポリマー、ブロックコポリマーなどであつてもよいことは勿論である。
合成例 1



にて示される 2-メタアクリロイルオキシエチルアミノ-4・6-ジクロル-1・3・5-トリアジン 0.1 モルを 150 cc のジオキサン中、アゾビスイソブチロニトリル 0.3 g を重合触媒として使用し、窒素気流下 50℃ にて 5 時間反応せしめ、反応後ジオキサンを減圧留去することにより以下の単位構造の白色のポリマー粉末が得られる。

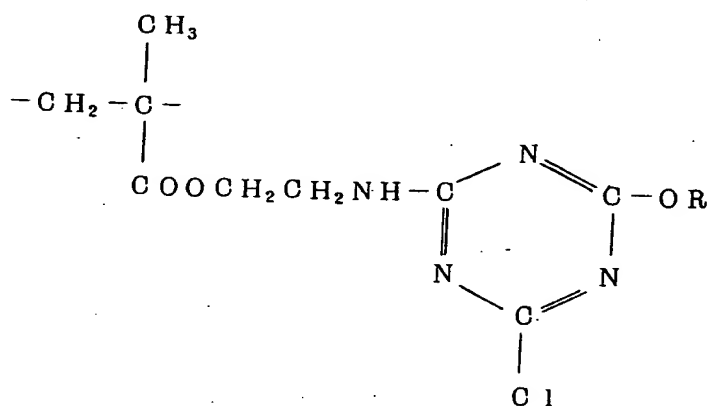


合成例 2

合成例 1 の 2-メタアクリロイルオキシエチルアミノ-4・6-ジクロル-1・3・5-トリアジンのポリマー 27.6 g を含有する 10 倍容のジオキサン中に 0.1 モルの R ONa にて示されるナ

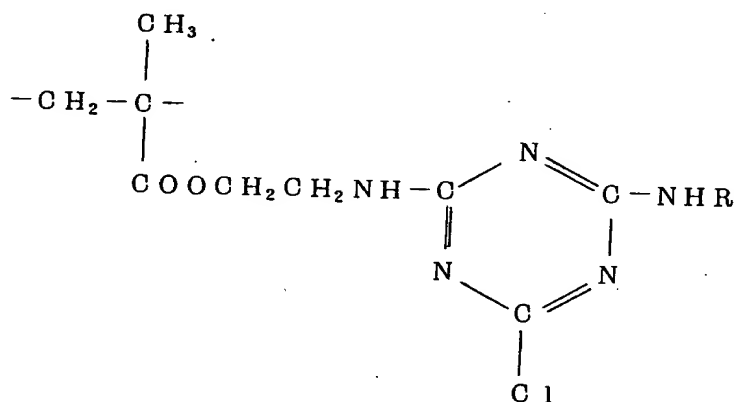
トリウムアルコラートを加え、90~100℃ にて 5 時間反応せしめる。反応後ジオキサンを減圧にて留去し、残渣を水洗、乾燥することにより、以下の単位構造を主成分とするポリマーが得られる。

36



※アミンおよび0.1モルの水酸化ナトリウムの濃厚水溶液を加え、90～100℃にて5時間反応せしめ、反応後ジオキサンを減圧にて留去し、残渣を水洗、乾燥することにより、以下の単位構造を主成分とするポリマーが得られる。

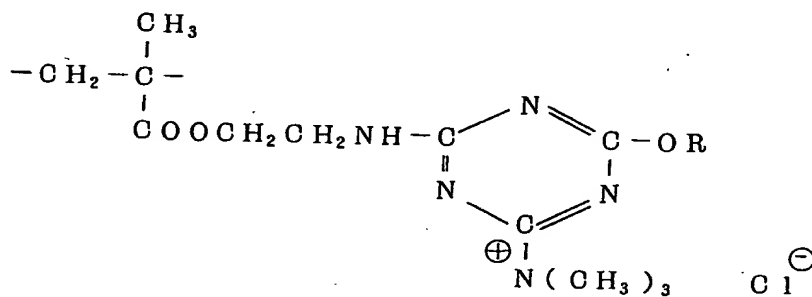
合成例 1 の 2-メタアクリロイルオキシエチル
アミノ-4,6-ジクロル-1,3,5-トリア
ジンのポリマー 27.6 g を含有する 10 倍容のジ
オキサン中に 0.1 モルの $R \cdot NH_2$ にて示される



30* で室温で冷却してから過剰のトリメチルアミン 0.3モル(理論値は0.1モル)を含有する30%水溶液を加えて1時間攪拌し、さらに90~100℃にて2時間加熱後、減圧蒸留にてジオキサンを留去し、残渣を水洗、乾燥することにより以下の単位

35 構造を主成分とするポリマーが得られる。

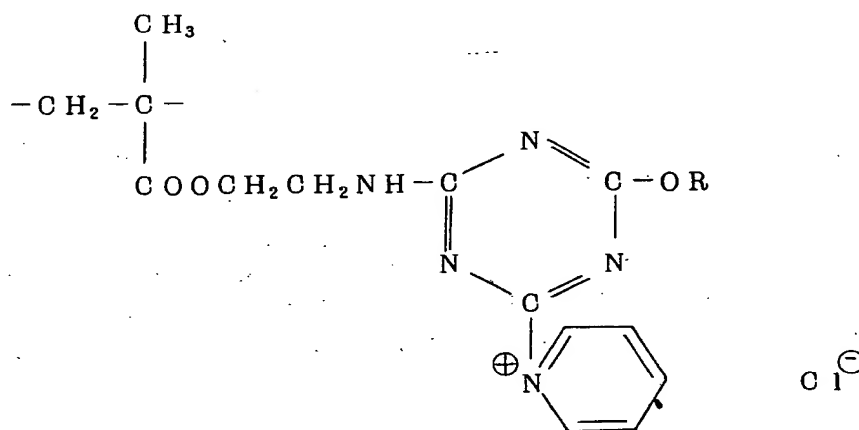
合成例 1 の 2-メタアクリロイルオキシエチル
アミノ-4,6-ジクロロトリアジンのポリマー
27.6 g を含有する 10 倍容のジオキサン中に
RONa にて示されるアルコール 0.1 モルを加



38

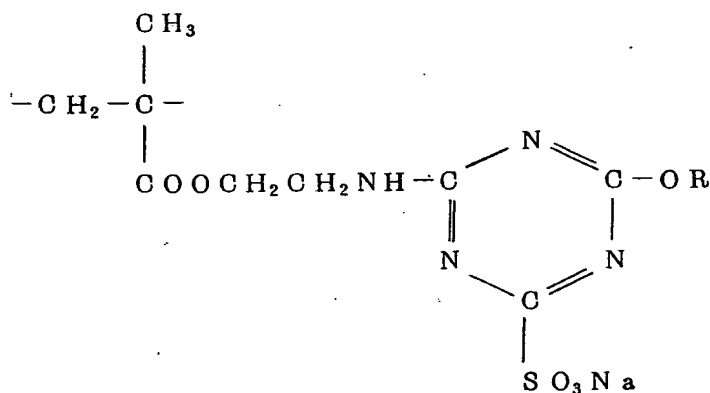
※し、ジオキサンを減圧留去後、残渣を水洗、乾燥することによつて以下の単位構造を主成分とするポリマーが得られる。

合成例 2 のポリマーを含有する 10 倍容のジオキサン中に過剰のピリジンを加え、室温にて 1 時間反応後、さらに 9.0 ~ 100℃にて 2 時間加熱※



・溶液を使用する場合はすべて同一条件で反応せしめることにより、以下の単位構造を主成分とするポリマーが得られる。

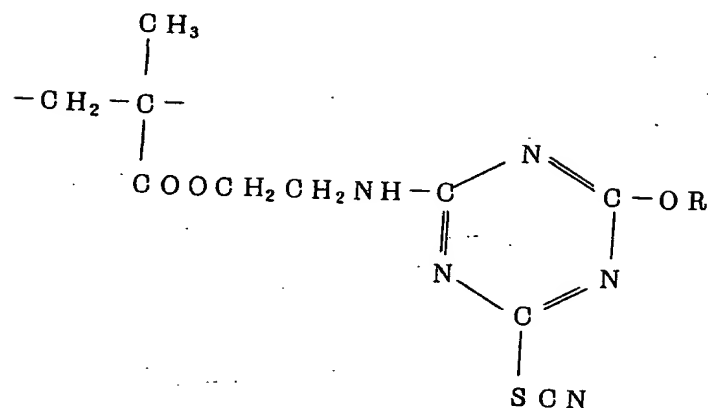
合成例 4 においてトリメチルアミン水溶液を使 20 めることにより、以下の単位構造を主成分とする用する代りに亜硫酸ナトリウムを含有する濃厚水 ポリマーが得られる。



35 反応せしめることにより、以下の単位構造を主成分とするポリマーが得られる。

合成例 5 においてピリジンの代りにロダンカリの濃厚水溶液を使用するほかはすべて同一条件で

39

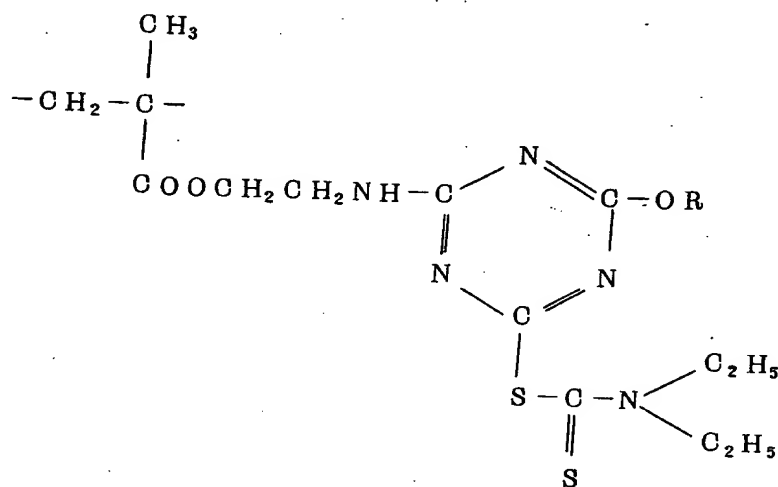


40

合成例 8

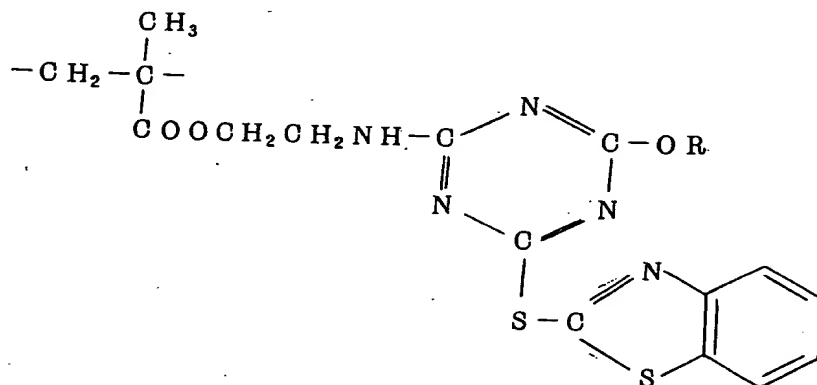
合成例 4 においてトリメチルアミン水溶液を使用するかわりにジエチルジチオカルバミン酸ナト※

※リウムの濃厚水溶液を使用するほかはすべて同一条件で反応せしめることにより以下の単位構造を主成分とするポリマーが得られる。



合成例 9

合成例 5 においてビリジンを使用するかわりに 30 せしめることにより、以下の単位構造を主成分とメルカプトベンズチアゾールのナトリウム塩の濃☆ するポリマーが得られる。



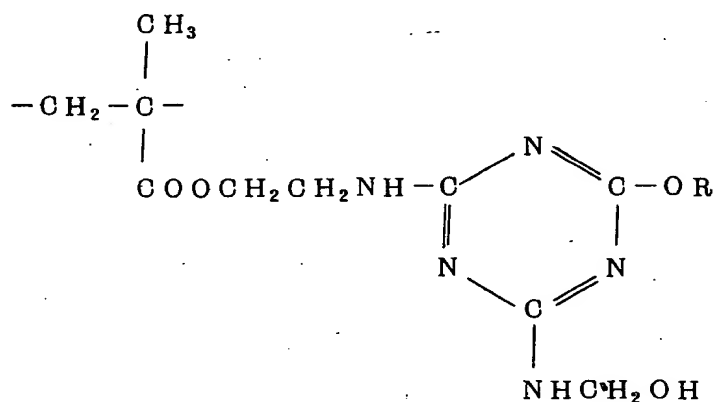
41

42

合成例 10

合成例2のポリマーを含有する10倍容のジオキサン中に煮沸還流下過剰のアモニアガスを通してポリマー中の塩素原子をアミノ基に置換す※

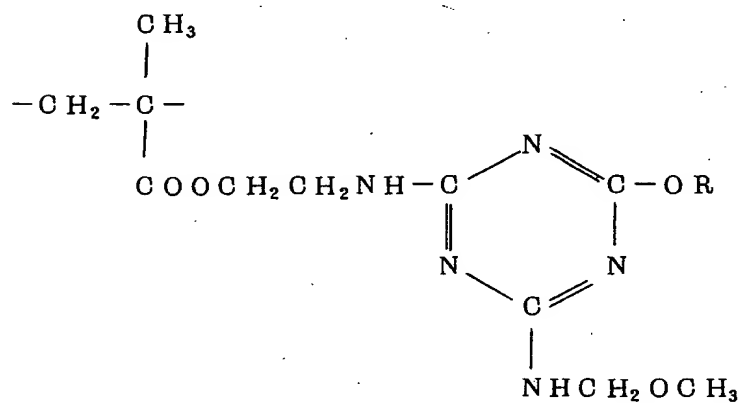
※る。得られたポリマーを次いで常法によりホルムアルデヒドと反応せしめメチロール化することにより下式の単位構造を主成分として含有するポリマーが得られる。



合成例 11

合成例10のポリマーをさらに常法によりメタ

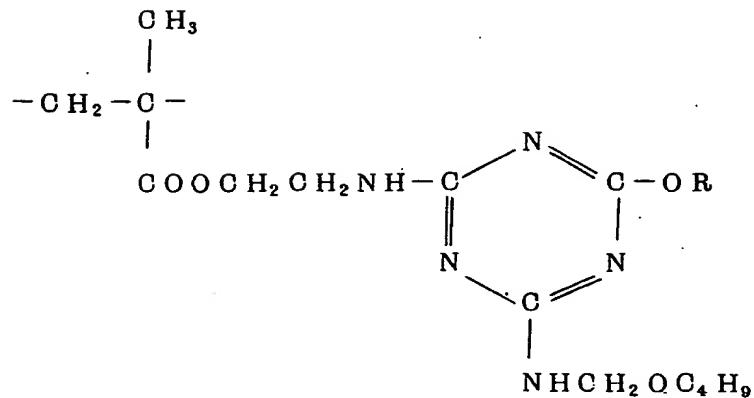
・ノールでエーテル化することにより以下の単位構造を主成分とするポリマーが得られる。



合成例 12

合成例10のポリマーを、さらに常法によりブ

☆タノールでエーテル化することにより以下の単位構造を主成分とするポリマーが得られる。



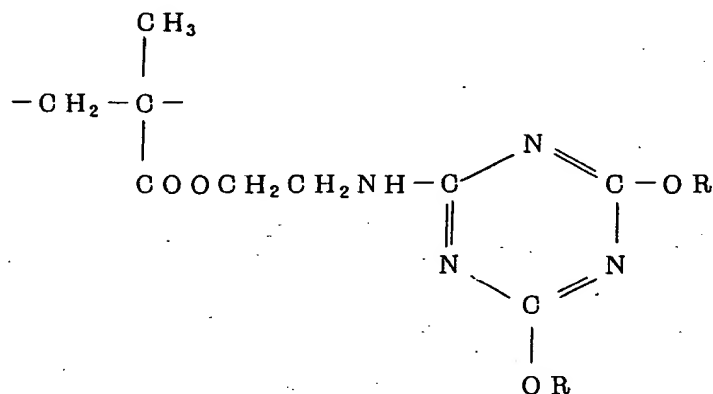
43

44

合成例 13

合成例2においてRONaにて示されるナトリウムアルコラートを0.1モル使用するかわりに

※ 0.2モルを使用するほかは同一条件で反応せしめることにより以下の単位構造を主成分とするポリマーが得られる。

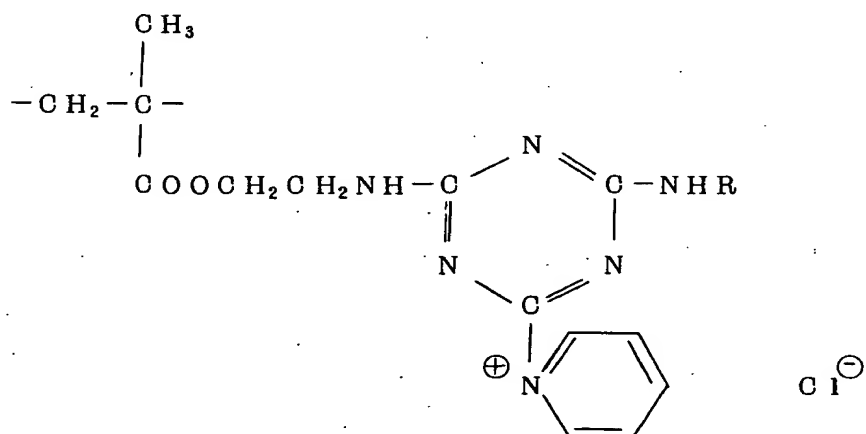


合成例 14

2-メタアクリロイルオキシエチルアミノ-4,6-ジクロル-1,3,5-トリアジン0.1モルを150ccのベンゼン中、ベンゾイルパーオキサイド0.5gを重合触媒として使用し、窒素気流下50~60℃にて5時間反応せしめ、反応後ベンゼンを減圧にて留去することにより、白色のポリマー粉末が得られる。

得られたポリマーを10倍容のジオキサン中に

加えてよく攪拌し、この中へRNH₂にて示されるアミン0.1モルおよび水酸化ナトリウム0.1モルの濃厚水溶液を加え、90~100℃にて5時間反応後、室温に冷却し過剰のピリジン(0.3モル)を加えて1時間攪拌し、さらに90~100℃にて2時間加熱後、ジオキサンを減圧にて留去し、残渣を冷水にて洗浄、乾燥することにより、以下の単位構造を主成分とするポリマーが得られる。



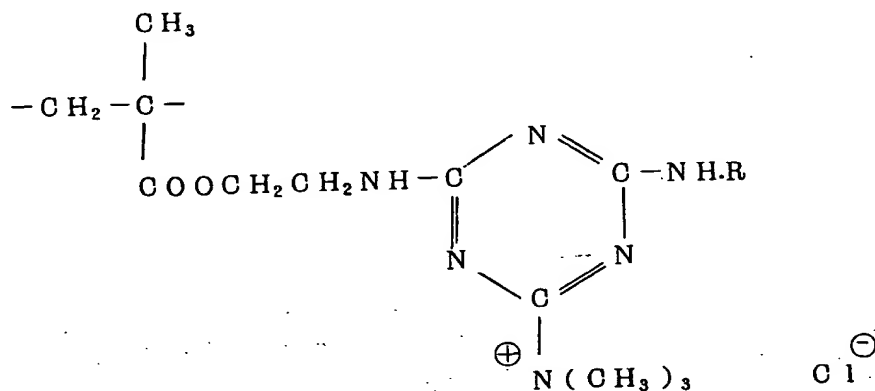
合成例 1.5

合成例3のポリマーを含有する10倍容のジオキサン中へ過剰のトリメチルアミンの30%水溶液を加えて1時間攪拌し、さらに90~100℃

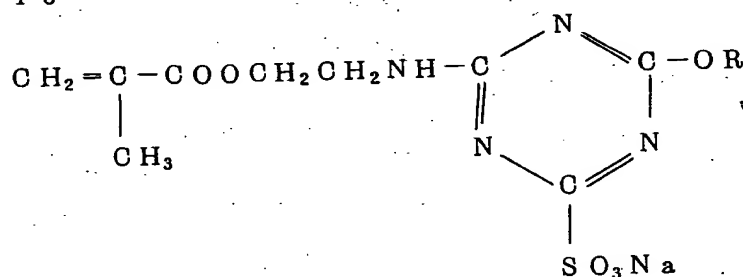
40にて3時間加熱した後ジオキサンを減圧にて留去し、残渣を水洗、乾燥することにより以下の単位構造を主成分とするポリマーが得られる。

45

46



合成例 16



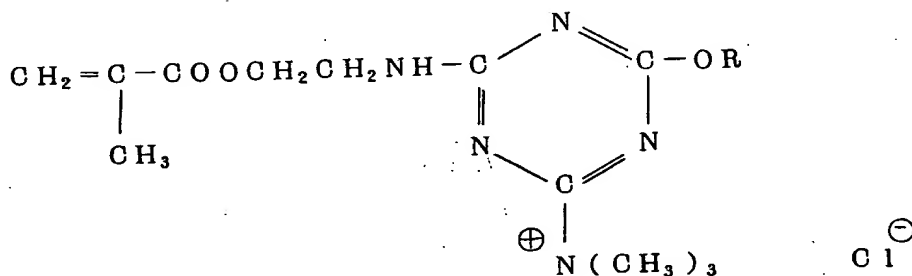
にて示される単量体50gおよびアセトン27gを、アニオン界面活性剤2.5gを含有する水63gに加え、室温にて30分間充分攪拌する。

次いで50℃に昇温し、重合触媒として、過硫酸カリ0.25gを加え、50℃にて攪拌を継続する。なお上記添加、混合、反応はすべて窒素気流下にて実施する。5時間反応後、室温に冷却し、※

※少量の沈降残渣を傾斜後、ガーゼ布にて濾過することにより、ポリマーの分散体(重合体固型分約29%)が得られる。

25. なお生成ポリマーは常法により、媒質より単離し得ることは勿論であるが、上記分散体を適宜稀釈して使用してもよい。

※ 合成例 17



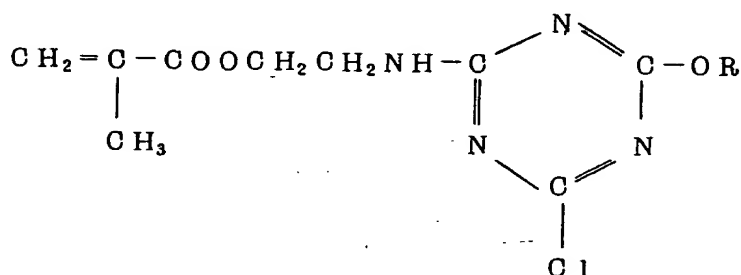
にて示される単量体10gおよびアセトン5gをカチオン活性剤1gを含有する水30ggに加え、室温にて30分間攪拌する。次いでアゾビスイソブチルアミジン塩酸塩0.2gを加え、65℃にて6時間重合することにより、ポリマーの分散液

40 (重合体固型分約20%)が得られる。

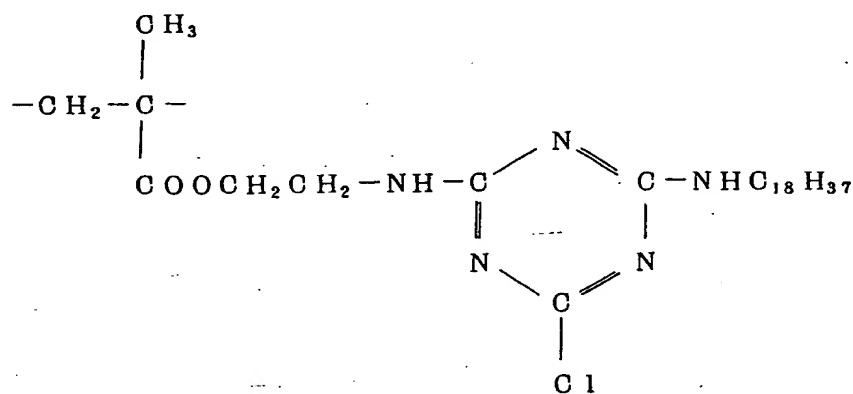
なお上記添加、混合、反応はすべて窒素気流下にて実施する。

合成例 18

48



50

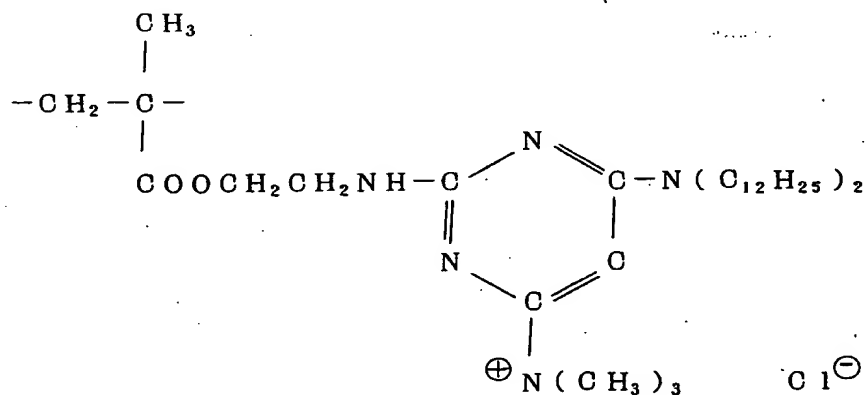


にて示される単位構造を主成分とするポリマーを ※き恒久性発水加工が達成される。
使用することにより、下表の試験結果を示すこと※

撥水度試驗結果

織 維 布	処理法	処理後	ソーピング 5回後	ドライクリーニング 2回後
ポリエステル	例 1	1 0 0	9 0	9 0
ポリアミド	例 1	1 0 0	1 0 0	1 0 0
ポリプロピレン	例 1	1 0 0	8 0	8 0

なお上記使用ポリマーは合成法例 3 によつて得られたものである。 * 実施例 2



にて示される単位構造を主成分とするポリマーを 40 水加工が達成される。
使用することにより、下表に示すとき恒久性撥

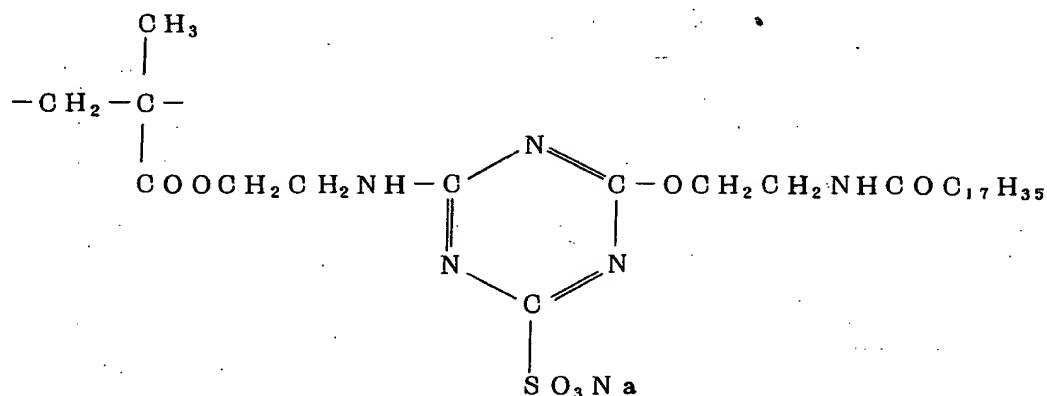
51

52

撥水度試験結果

繊維布	処理法	処理後	ソーピング 5回後	ドライクリーニング 2回後
ポリアミド	例 2	100	100	90
ポリエステル	例 2	100	100	100
木綿	例 7	100	90	90
木綿・ポリエステル	例 7	100	90	90

なお上記使用ポリマーは合成法例15によつて ※実施例 3
得られたものである。 ※



にて示される単位構造を主成分とするポリマーを ・が達成される。
使用することにより下表のごとき恒久性撥水加工・

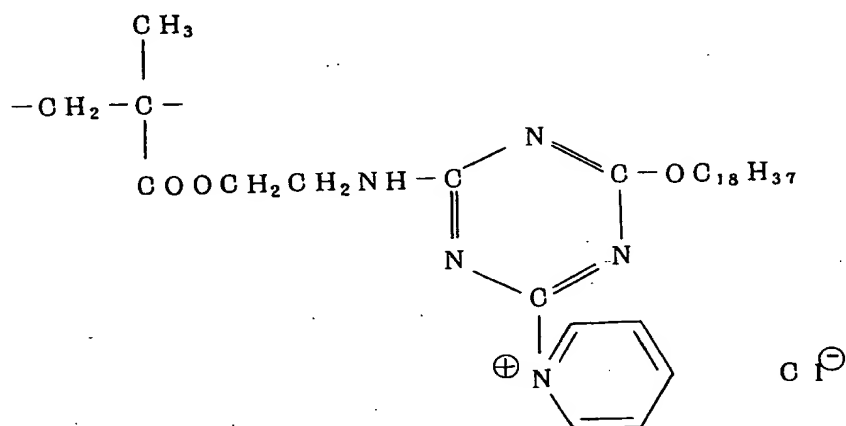
撥水度試験結果

繊維布	処理法	処理後	ソーピング 5回後	ドライクリーニング 2回後
ポリアミド	例 3	100	100	100
ポリエステル	例 3	100	100	100
木綿	例 8	100	100	100
羊毛	例 8	100	100	100

なお上記ポリマーは合成法例6によつて得られ 実施例 4
たものである。

53

54

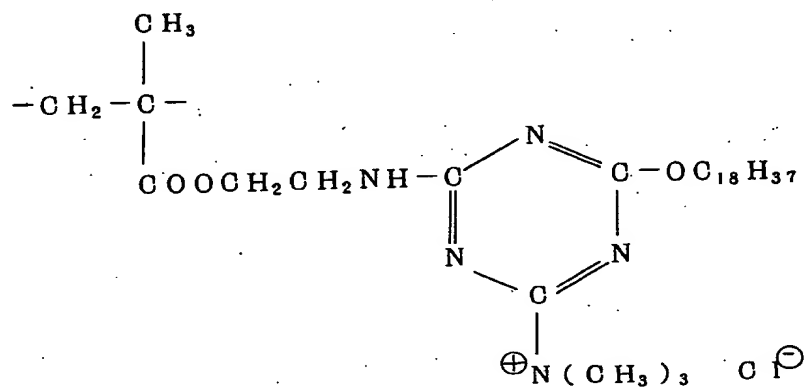


にて示される単位構造を主成分とするポリマーを *工が達成される。
 使用することにより、下表のごとき恒久性撥水加*

撥水度試験結果

繊維布	処理法	処理後	ソーピング 5回後	ドライクリーニング 2回後
ポリアミド	例 4	100	100	100
ポリエステル	例 4	100	90	90
ポリアクリロニトリル	例 4	100	90	90
木綿	例 9	100	90	90
アセテート	例 9	100	90	80

なお上記ポリマーは合成法例5によつて得られ *実施例 5
 たものである。



55

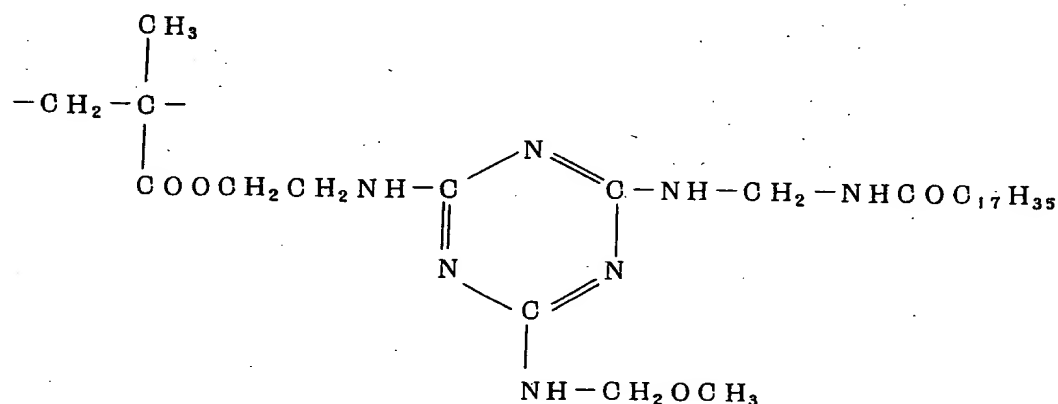
56

にて示される単位構造を主成分とするポリマーを ※加工が達成される。
使用することにより下表に示すとき恒久性撥水※

撥水度試験結果

繊維布	処理法	処理後	ソーピング 5回後	ドライクリーニング 2回後
ポリアミド	例 2	100	100	100
ポリエステル	例 2	100	100	100
ポリプロピレン	例 2	100	100	90
木綿	例 7	100	90	90

なお上記ポリマーは合成法例4によつて得られ ・実施例 6
たものである。



にて示される単位構造を主成分とするポリマーを ☆水加工が達成される。
使用することにより、下表に示すとき恒久性撥☆

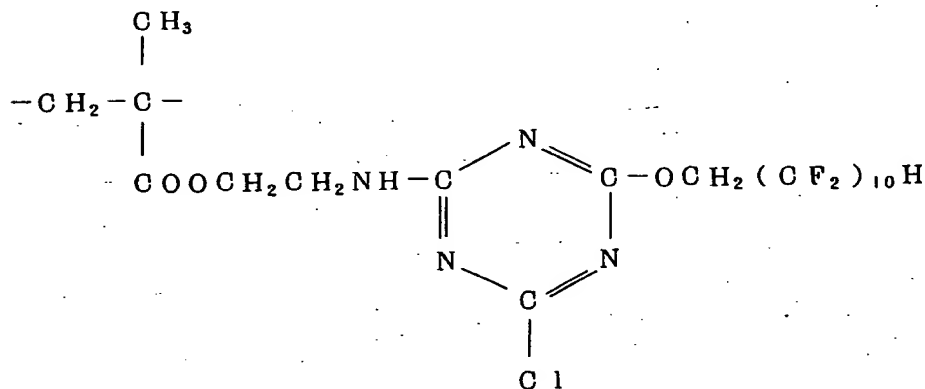
撥水度試験結果

繊維度	処理法	処理後	ソーピング 5回後	ドライクリーニング 2回後
ポリアミド	例 2	100	100	100
ポリエステル	例 2	100	100	100
木綿	例 7	100	100	100
木綿・ポリエステル	例 7	100	100	100
レーヨン	例 7	100	90	90

57

58

なお上記ポリマーは合成法例1によつて得られ
たポリマーをアンモニアと反応せしめてジアミノ
トリアジン誘導体となし、次いでN-メチロール※
※ステアリン酸アミドと反応後、メチロール化、安
定化することによつて得られる。
実施例 7



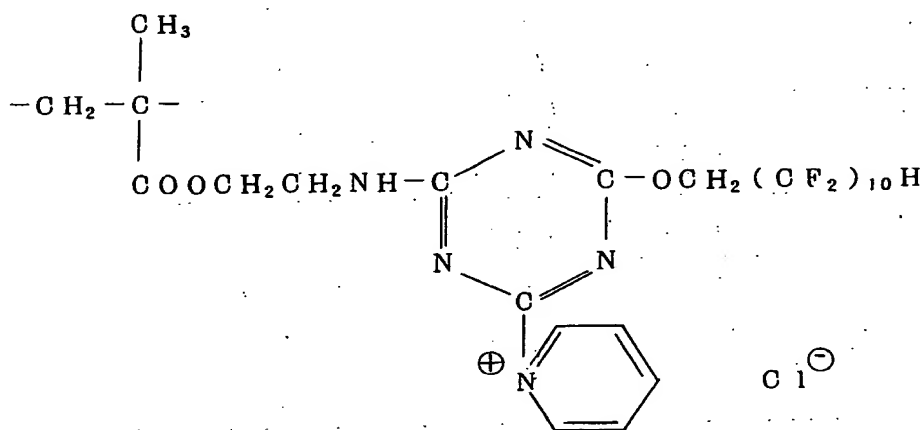
にて示される単位構造を主成分とするポリマーを
使用することにより、下表に示すとき恒久性撥
・油加工が達成される。

撥油度試験結果

織 維 布	処理布	処理後	ソービング 5回後	ドライクリーニング 2回後
ポリアミド	例 1	>100	100	100
ポリエステル	例 1	>100	100	100
木 綿	例 6	100	100	100

なお上記ポリマーは合成法例2によつて得られ
たものである。
☆

☆実施例 8



60

撥油度試驗結果

織 維 布	処理法	処理後	ソービング 5 回後	ドライクリーニング 2 回後
ポリアミド	例 4	>100	>100	>100
ポリエステル	例 4	>100	>100	>100
ポリアクリロニトリル	例 4	>100	>100	>100
木 綿	例 9	100	100	100

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ | \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\text{C} \quad \text{N}=\text{C}-\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_5\text{F} \\ || \qquad \diagdown \qquad \diagup \qquad | \\ \text{N} \qquad \text{N} \\ | \qquad \qquad \diagdown \qquad \diagup \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$$

撥油度試驗結果

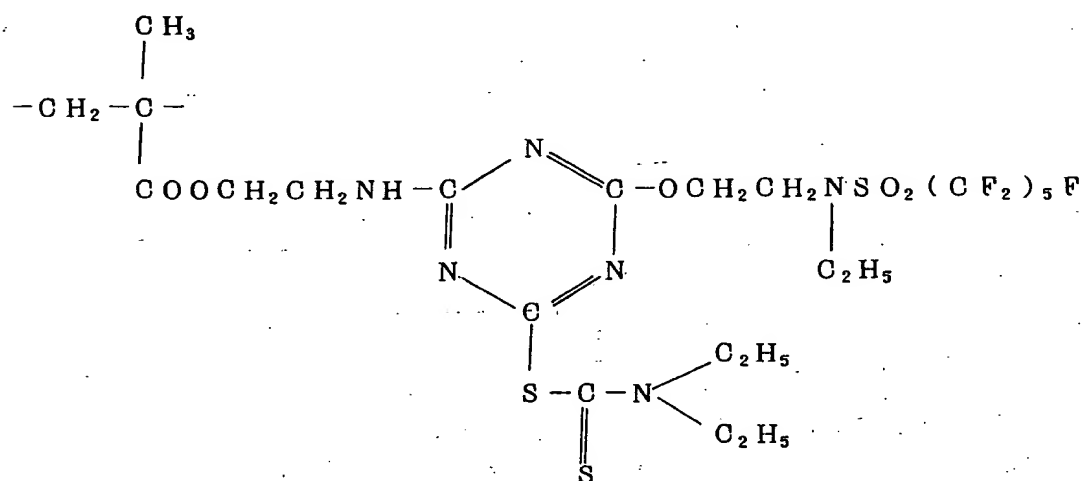
織 維 布	処理法	処理後	ソービング 5 回後	ドライクリーニング 2 回後
ポリアミド	例 3	1 0 0	1 0 0	1 0 0
ポリエステル	例 3	1 0 0	1 0 0	1 0 0
木 綿	例 8	1 0 0	1 0 0	1 0 0
アセテート	例 8	1 0 0	9 0	9 0

なお上記ポリマーは合成法例 16 によつて得られたものである。

61

62

実施例 10

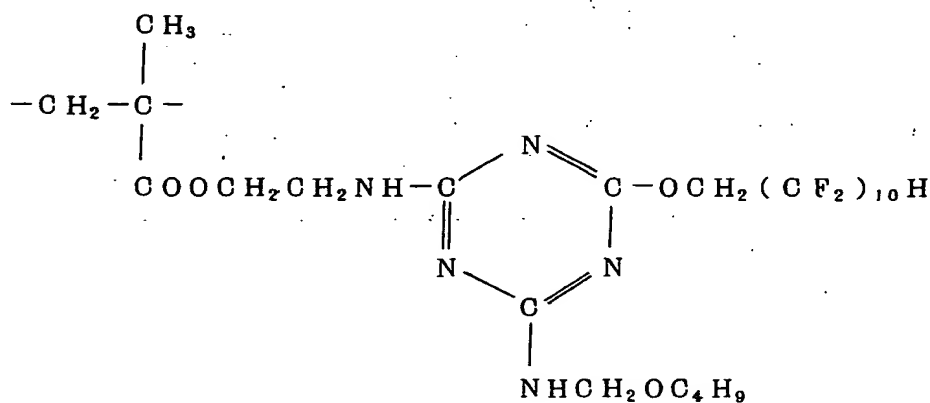


にて示される単位構造を主成分とするポリマーを ※Ⅰが達成される。
 使用することにより、下表のごとき恒久性撥油加※

撥油度試験結果

繊維布	処理法	処理後	ソーピング 5回後	ドライクリーニング 2回後
ポリアミン	例 2	100	100	100
ポリエステル	例 2	100	100	100
木綿	例 7	100	90	90
羊毛	例 7	100	100	100

なお上記ポリマーは合成法例8によつて得られ ・実施例 11
 たものである。



63

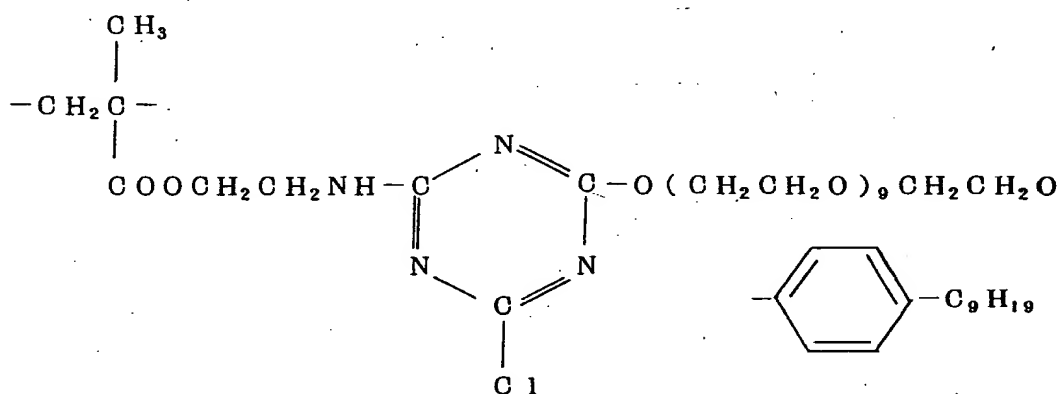
64

にて示される単位構造を主成分とするポリマーを ※油加工が達成される。
 使用することにより、下表に示すとき恒久性撥※

撥油度試験結果

繊維布	処理法	処理後	ソーピング 5回後	ドライクリーニング 2回後
ポリアミド	例 2	>100	>100	>100
ポリエステル	例 2	>100	>100	>100
木綿	例 7	100	100	100

なお上記ポリマーは合成法例12によつて得られ 実施例 12
 れたものである。



にて示される単位構造を主成分とするポリマーを ☆き恒久性静電気防止加工が達成される。
 使用することにより、下表の試験結果に示すごと☆

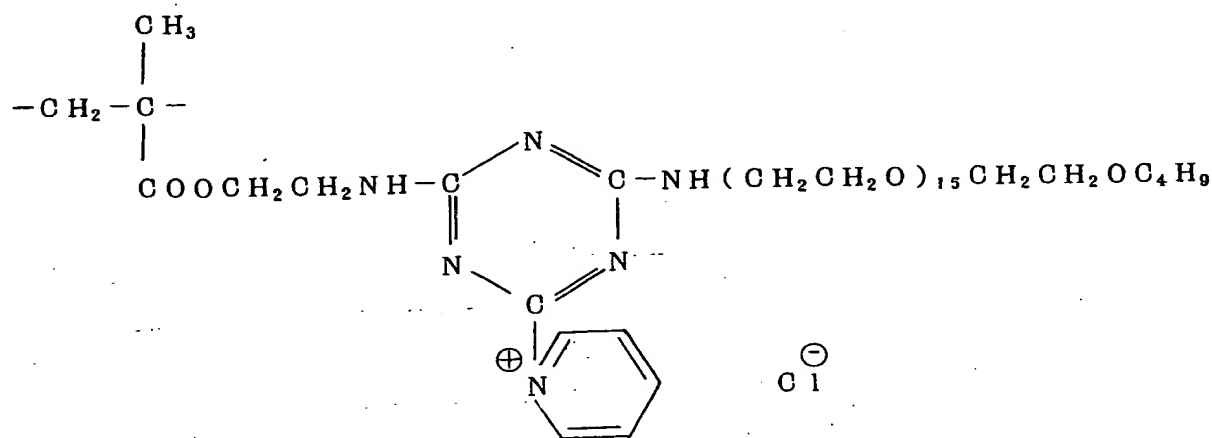
表面固有抵抗値 (Ω)

繊維布	処理法	処理後	ソーピング 5回後	ドライクリーニング 2回後
ポリアミド	例 2	2.0×10^7	8.8×10^8	7.0×10^8
ポリエステル	例 2	2.3×10^7	9.7×10^8	7.5×10^8
ポリプロピレン	例 2	7.2×10^7	1.2×10^9	9.3×10^8

なお上記ポリマーは合成法例2によつて得られ 実施例 13
 たものである。

65

66



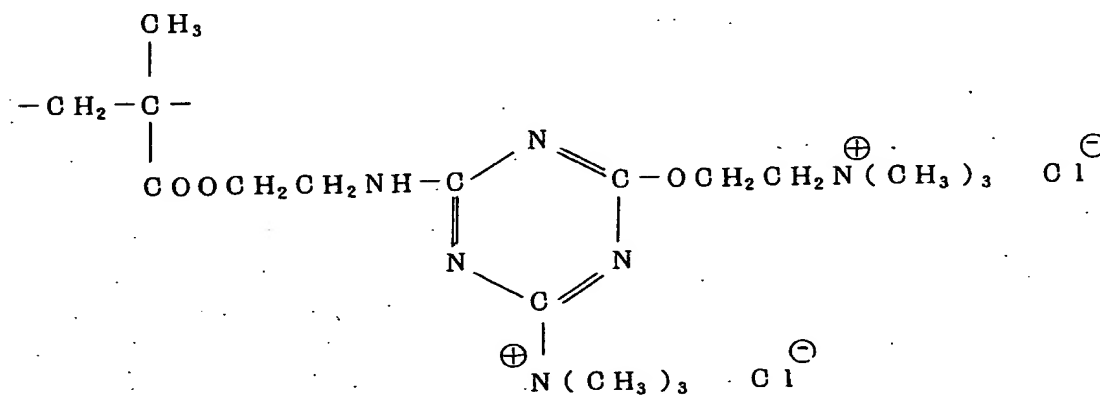
にて示される単位構造を主成分とするポリマーを *き恒久性静電気防止加工が達成される。
 使用することにより、下表の試験結果に示すこと *

表面固有抵抗値 (Ω)

繊維布	処理法	処理後	ソーピング 5回後	ドライクリーニング 2回後
ポリアミド	例 5	1.7×10^7	6.5×10^8	6.0×10^8
ポリエステル	例 5	1.8×10^7	6.3×10^8	6.2×10^8
木綿・ポリエステル	例 10	9.8×10^6	1.5×10^8	1.3×10^8

なお上記ポリマーは合成法例14によつて得られたものである。 * March, 26, 1956 記載) において未処理布と比較して非常に汚れ難いというすぐれた性質が認められる。

また上記処理布は優秀な防汚効果を有している。また付着汚れの除去も非常に容易であり、また洗濯における汚れの汚染も防止される。
 すなわち耐ウェットソイル試験(日本油化学協会 30 法)、ならびに耐ドライソイル試験(American-Dyestuff Reporter, p199, 実施例 14

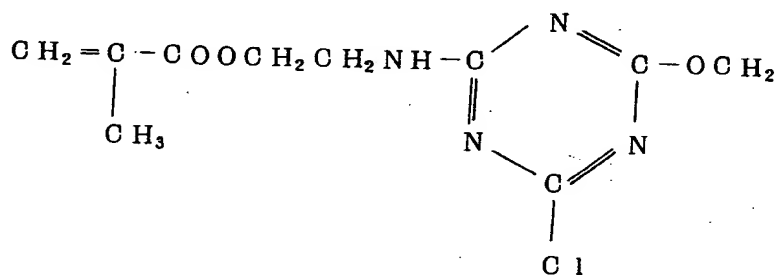


にて示される単位構造を主成分とするポリマーを ※き恒久性静電気防止加工が達成される。
使用することにより、下表の試験結果に示すこと ※

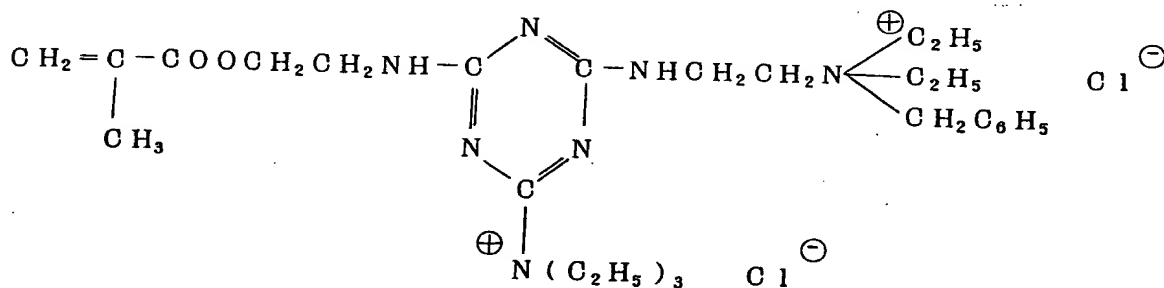
表面固有抵抗値 (Ω)

繊維布	処理法	処理後	ソーピング 5回後	ドライクリーニング 2回後
ポリアミド	例 5	1.0×10^7	8.1×10^8	4.7×10^8
ポリエステル	例 5	1.5×10^7	9.0×10^8	5.0×10^8
木綿・ポリエステル	例 10	5.3×10^6	1.3×10^7	1.2×10^7

なお上記ポリマーは合成法例18において、単量体として



CH₂Cを使用して重合後、トリメチルアミンに ※実施例 15
て第四級アンモニウム塩とせるものである。



にて示される単量体30部とメチルセロソルブ
36.6部の混合物を、窒素気流下70℃に加熱し、
過酸化ベンゾイル0.03部をメチルセロソルブ
5.7部に溶解させた液を5～10分間を要して滴
加する。滴加後70～75℃にて2時間攪拌を継
続することにより、粘重なポリマーのメチルセロ
ソルブ溶液が得られる。この中へ水27.7部を添

加して希釈することにより重合体固型分約30%
の処理原液が得られる。

40 上記処理原液をさらに15%濃度に水で希釈し
この中へ繊維布を浸漬後、絞り率70%にピック
アップし、80～90℃にて10分間乾燥後、
120℃にて10分間熱処理することにより、恒
久的静電気防止効果のすぐれた処理布が得られる。

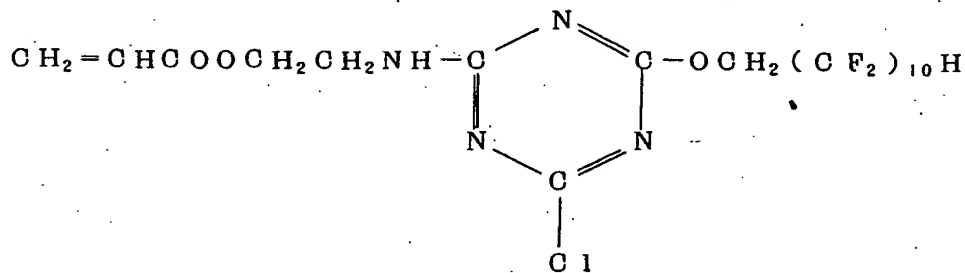
69

70

表面固有抵抗値 (Ω)

繊維布	処理法	処理後	ソーピング 5回後	ドライクリーニング 2回後
ポリアミド	例 5	5.0×10^7	1.1×10^8	1.0×10^8
ポリエステル	例 5	4.8×10^7	1.2×10^8	1.2×10^8
木綿・ポリエステル	例 10	1.3×10^7	7.5×10^7	7.4×10^7

実施例 16



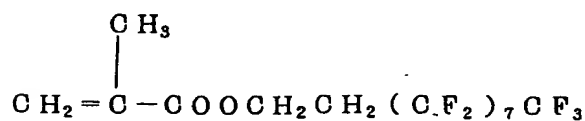
にて示されるアクリル酸エステル 7.16 g および
アクリル酸ブチルエステル 25.6 g を 150 cc の
トルエン中にて窒素気流下過酸化ベンゾイル 0.3
g を触媒として 50℃ にて 5 時間加熱攪拌して共
重合を行なう。

※ 上記共重合体を含有するトルエン液（固型分約
20%）を用いてポリアミド、ポリエステル繊維
布をコーティングし、風乾後、140℃ にて 5 分
25 間熱処理することにより、接着性の優秀な、しか
も撥油性のすぐれたコーティング布が得られる。

撥油度試験結果

繊維布	処理後	ソーピング 5回後	ドライクリーニング 2回後
ポリアミド	100	100	100
ポリエステル	100	100	100

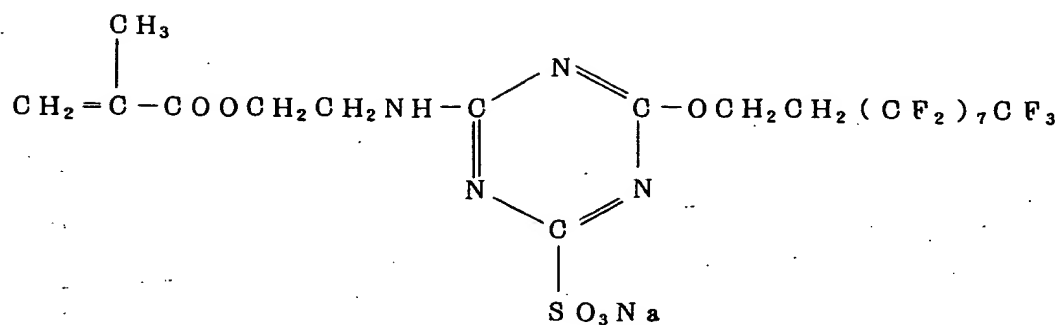
実施例 17



および

71

72



にて示されるメタアクリル酸エステルモノマーを
 夫々53.2gおよび77.2gならびにアセトン
 70gを $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NCH}_2\text{COOK}$ 7gを含
 C_2H_5

※過硫酸カリ0.65gを加え、50℃にて2.5時間
 共重合することにより、コポリマーの分散体(重
 合体固型分約29.7%)が得られる。

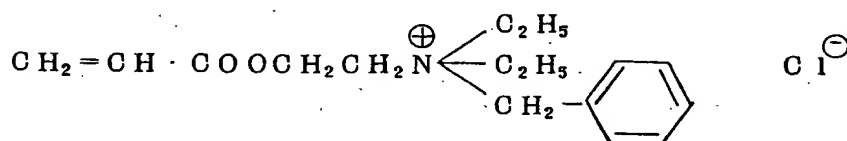
有する水160g中に加え室温にて窒素気流下
 30分間充分攪拌する。ついで50℃に昇温し、※

上記分散液を固型分3%になるように水で希釈
 し、処理法例3と同様の方法にて繊維布を加工す
 ることにより、恒久的撥油効果のきわめて優秀な
 処理布が得られる。

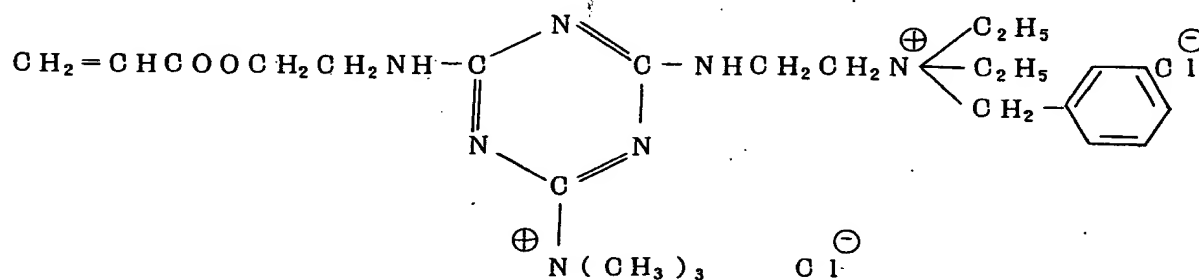
撥油度試験結果

繊維布	処理後	ソーピング 5回後	ドライクリーニング 2回後
ポリアミド	>100	>100	>100
ポリエステル	>100	>100	>100
木綿	>100	>100	>100

実施例 18



および



73

74

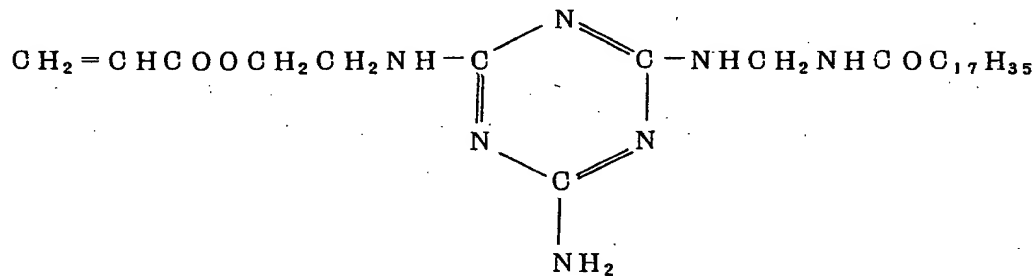
にて示されるアクリル酸エステルモノマーを夫々
89.4gおよび52.7gを水450g中に加え、
窒素気流下、室温にてよく攪拌し、ついで重合触
媒としてアゾビスイソブチルアミジン塩酸塩4.5
gを加え65℃にて6時間共重合する。

※ 上記共重合体水溶液を固型分3%になるように
水で稀釈し、処理法例5と同様の方法によつて繊
維布を加工することにより、恒久的静電気防止効
果のきわめて優秀な処理布が得られる。

表面固有抵抗値 (Ω)

繊維布	処理後	ソーピング 5回後	ドライクリーニング 2回後
ポリアミド	1.1×10^7	7.3×10^7	6.8×10^7
ポリエステル	1.3×10^7	7.7×10^7	7.0×10^7
木綿・ポリエステル	1.0×10^7	5.8×10^7	5.0×10^7

実施例 19



および $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$

にて示されるモノマーを夫々52gおよび3.5g
をジオキサン300g中にて窒素気流下0.6gの
アゾビスイソブチロニトリルを触媒として50℃
にて5時間共重合する。反応後パラホルムアルデ
ヒド4.5gおよび炭酸ナトリウム0.3gを加え、
70~80℃にて3時間加熱攪拌してメチロール
化を行なう。

・ 反応後2倍重量のジオキサンを加えて稀釈し、
この中へSumitex AcceralaterACXを
加工触媒として適量加え、処理浴を調製する。
この中に繊維布を浸漬し、絞り率100%にビ
ックアップし、予備乾燥後、熱処理する。ついで
水洗し乾燥することにより、恒久性撥水加工が達
成される。

撥水度試験結果

繊維布	処理後	ソーピング 5回後	ドライクリーニング 2回後
ポリアミド	100	100	100
ポリエステル	100	100	100
木綿	100	90	90

$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{CH}_2\text{OCH}_3$$
$$\text{CH}_2-\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2$$

表面固有抵抗值 (Ω)

織 維 布	処理後	ソーピング 5 回後	ドライクリーニング 2 回後
ポリアミド	2.3×10^7	9.6×10^7	9.5×10^7
ポリエステル	3.0×10^7	9.9×10^7	9.7×10^7
木綿・ポリエステル	1.7×10^7	7.3×10^7	7.0×10^7

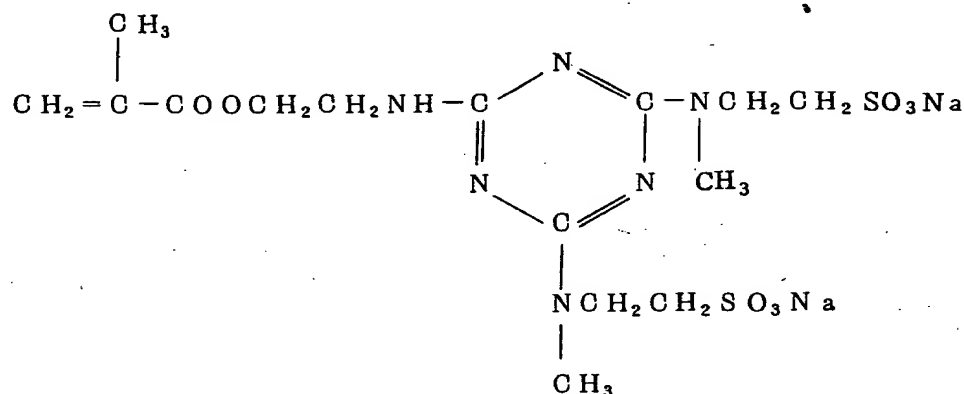
織 維 布	処理後	ソーピング 5 回後	ドライクリーニング 2 回後
ポリアミド	++	+~++	+~++
ポリエステル	++	+~++	+~++
木綿・ポリエステル	++	++	++

なお上記汚れ防止試験結果は、耐ウェットソイル試験（日本油化学協会法）ならびに耐ドライソ

78

※ 合的に判定したもので、未処理布と比較して、非常にすぐれている（++）、すぐれている（+）、変らない（0）、劣る（-）にて表示する。

実施例 21



・ 反応後、水を加えて稀釈し、全量を1000gとする。この中へ繊維布を浸漬し、絞り率100%にビックアップし、予備乾燥後、140℃にて5分間熱処理することにより、静電気防止性、汚れ防止性のすぐれた処理布が得られる。

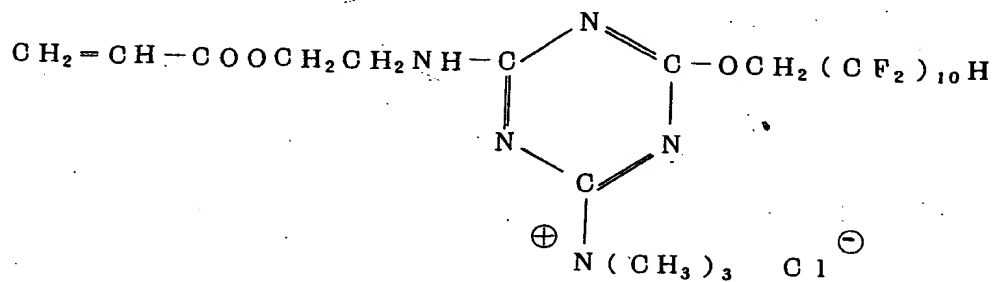
表面固有抵抗值 (Ω)

織 維 布	処理後	ソーピング 5 回後	ドライクリーニング 2 回後
ポリアミド	2.5×10^7	9.5×10^7	9.0×10^7
ポリエステル	3.3×10^7	9.7×10^7	9.1×10^7
木綿・ポリエステル	2.0×10^7	7.5×10^7	7.2×10^7

汚れ試験結果

繊維布	処理後	ソーピング 5回後	ドライクリーニング 2回後
ポリアミド	++	+~++	+~++
ポリエステル	++	+~++	+~++
木綿・ポリエステル	++	++	++

実施例 22

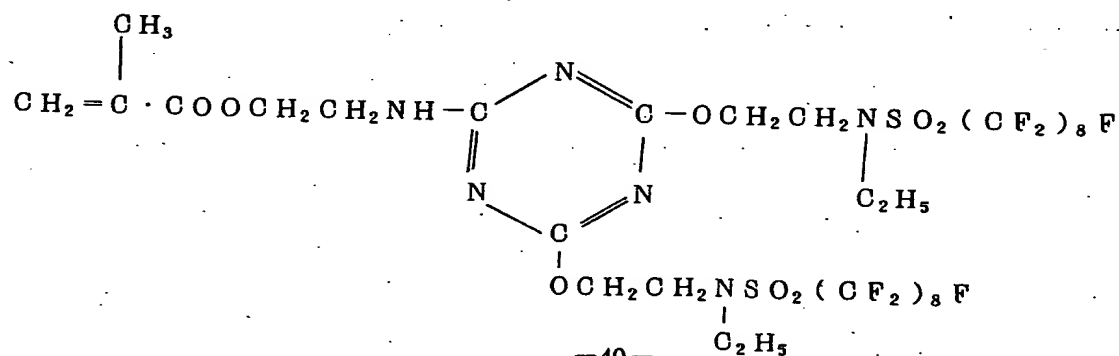


にて示されるアクリル酸エステルを5%濃度にな ※漬し、絞り率100%にピックアップし、乾燥後
るように、カチオン活性剤水溶液中に加え、よく 140℃にて5分間熱処理することにより、撥油
攪拌して処理浴を調製する。この中へ繊維布を浸 ※ 性、防シワ性を有する加工布が得られる。

撥油度試験結果

繊維布	処理後	ソーピング 5回後	ドライクリーニング 2回後
ポリアミド	>100	>100	>100
ポリエステル	>100	>100	>100
木綿	>100	100	100

実施例 23



81

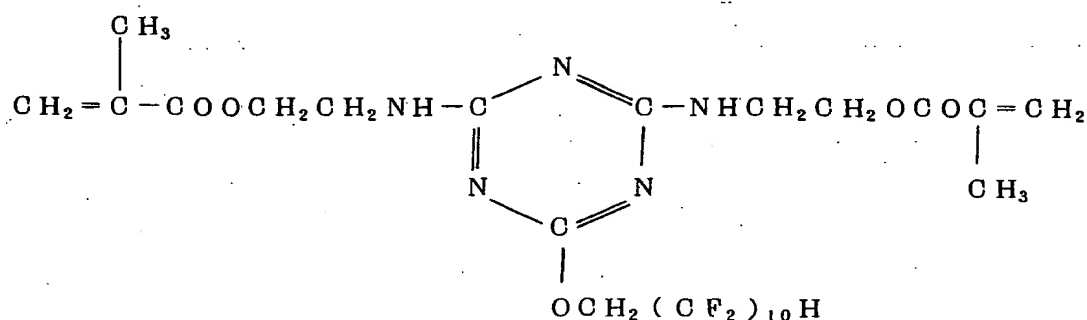
82

にて示されるメタアクリル酸エステルを5%濃度 ※にピックアップし乾燥後、140℃にて5分間熱
 になるようにジオキサン中に加えて処理浴を調製 処理することにより、撥油性のすぐれた処理布が
 する。この中へ繊維布を浸漬し、絞り率100%※ 得られる。

撥油度試験結果

繊維布	処理後	ソーピング 5回後	ドライクリーニング 2回後
ポリアミド	>100	>100	>100
ポリエステル	>100	>100	100
木綿	>100	>100	100

実施例 24



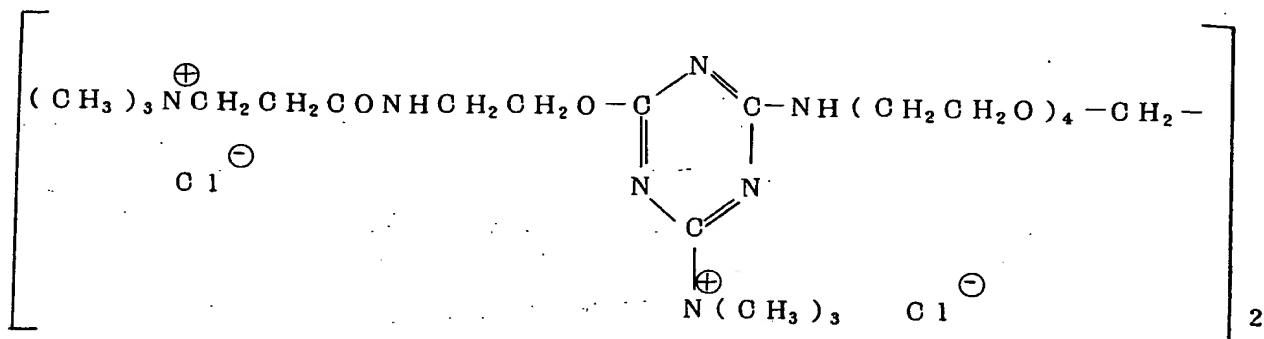
にて示されるメタアクリル酸エステルを5%濃度 ※にピックアップし、乾燥後、140℃にて5分間熱処
 理することにより、撥油性、防シワ性を有する加
 工布が得られる。

この中へ繊維布を浸漬し、絞り率100%にピ※

撥油度試験結果

繊維度	処理後	ソーピング 5回後	ドライクリーニング 2回後
ポリアミド	>100	100	100
ポリエステル	>100	100	100
木綿	100	90	90

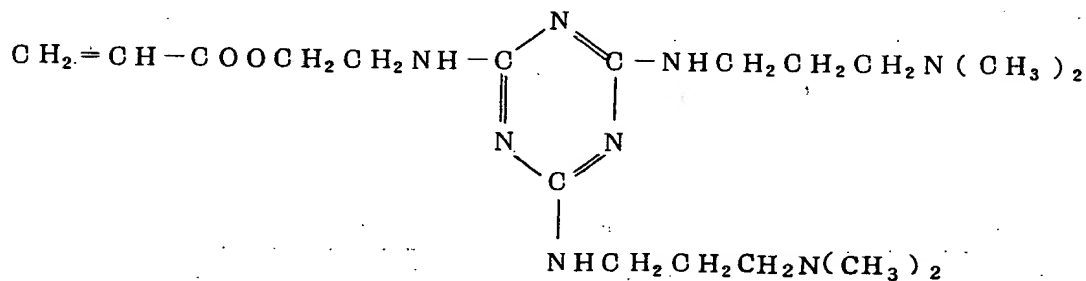
実施例 25



にて示されるビストリアジン誘導体を5%濃度にて5分間熱処理する
 なるように非イオン活性剤水溶液中に加え、よくことにより、静電気防止性、汚れ防止性、防シワ
 攪拌して処理浴を調製する。この中へ木綿・ポリ15性のすぐれた処理布が得られる。
 エステル交織布を浸漬し、絞り率80%にピック※

	処理後	ソーピング 5回後	ドライクリーニング 2回後
表面固有抵抗値(Ω)	1.0×10^7	4.8×10^7	4.3×10^7
汚れ試験結果	++	++	++

実施例 26



にて示される単量体4gおよびアクリロニトリル
 96gを、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ 1gを含有する
 水600g中に加えてよく攪拌する。窒素気流下、
 過硫酸カリ0.9gおよび亜硫酸ソーダ0.5gを加
 え、50℃にて3時間反応させる。

生成ポリマーをジメチルホルムアミド中に20
 %濃度に溶かし、ノズル(0.08mmφ×50
 hole)より、ジメチルホルムアミドの40%水
 溶液より成る40℃の凝固浴中へ、紡速1.7m/
 minにて紡糸し、130~135℃のグリセリ

ン中にて5倍に熱延伸する。この糸は約1.54g
 /dの強度と約14%の伸度を有する。

上記改質繊維は、通例のポリアクリロニトリル
 繊維用塩基性染料、カチオン染料により染色でき
 ることは勿論であるが、直接染料、酸性染料、含
 金属染料、分散染料などによつても実用的堅牢度
 を有する染色物が得られる。

たとえば以下の染料を3% o.w.f 使用し、浴
 比1:30、温度90~100℃にて1.5時間染
 色した場合の染色物の色調を以下に記載する。な

85

お染料効率、堅牢度（耐光、耐洗濯、耐ドライクリーニング、耐摩擦）ともに実用的価値を充分満足させる。

C.I. Acid Yellow 9 (黄色)

C.I. Acid Red 180 (赤色)

C.I. Mordant Yellow 1 (黄色)

C.I. Disperse Yellow 3 (黄色)

※ C.I. Disperse Blue 7 (青色)

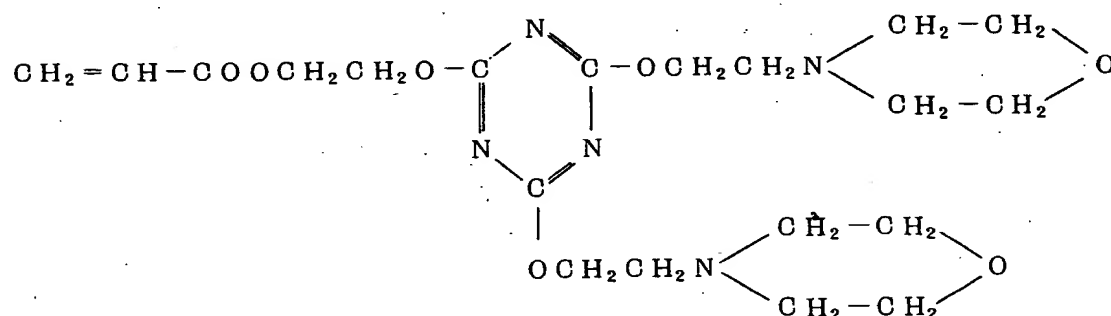
C.I. Acid Yellow 27 (黄色)

C.I. Acid Blue 102 (青色)

C.I. Mordant Red 15 (橙赤色)

C.I. Disperse Red 7 (赤色)

※ 実施例 27



にて示される単量体30gをジオキサン150g中にて、窒素気流下、アゾビスイソブチロニトリル0.3gを添加し、50℃にて5時間反応させる。

得られたポリマー5gをポリプロピレン樹脂（分子量約100000）の粉末95gと混合し、常法により熔融紡糸し、3倍に延伸、熱セットして3デニールの糸を得る。この糸は5.27g/dの強度と、40%の伸度を有す。

上記改質プロピレン繊維は分散染料、顔色染料・

・酸性染料などに対する染色性が著しく改良され、実用的染色物が得られる。

すなわち、たとえば前例に記載した染料によつて染色し得るが、とくに以下に記載せる染料を3% o.w.f 使用し、アニオン活性剤（濃度1g/）水溶液中に分散せしめ、浴比1:30、温度110℃にて1.5時間染色した場合とくに濃色で、しかも堅牢度のすぐれた染色物が得られた。

染色結果

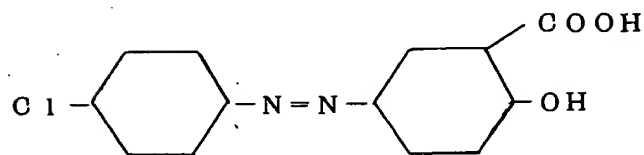
使用染料

色調

日光

ドライクリーニング

摩擦



黄

5以上

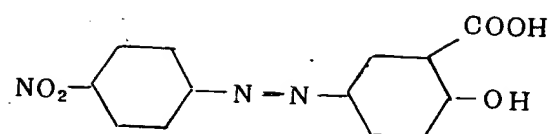
5

5

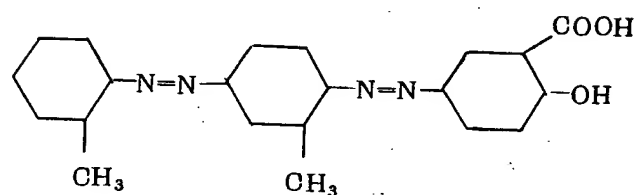
87

88

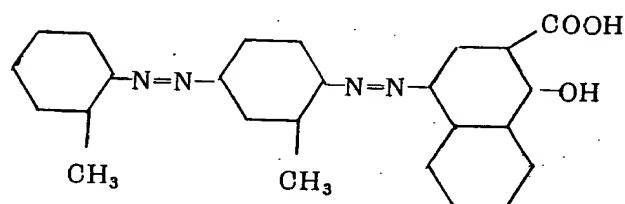
使用染料

色調 日光 ドライクリ
ーニング 摩擦

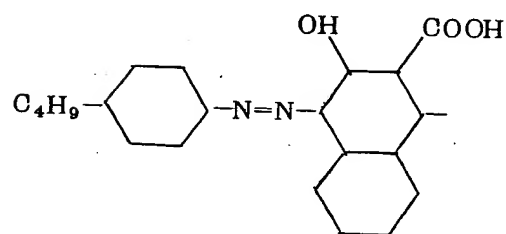
黄橙 5以上 5 4



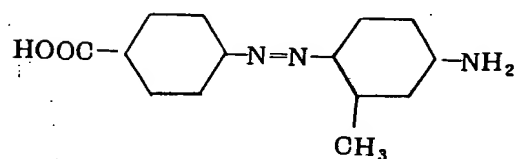
橙 5 4 4



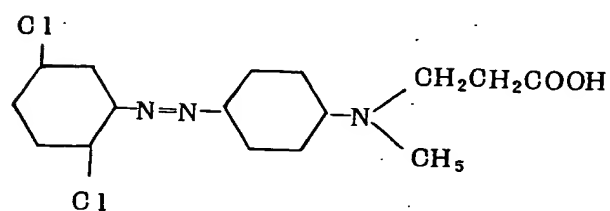
桃赤 3 3 3



赤 3 4 3



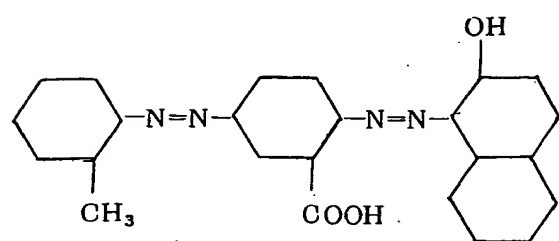
黄 4 5 4



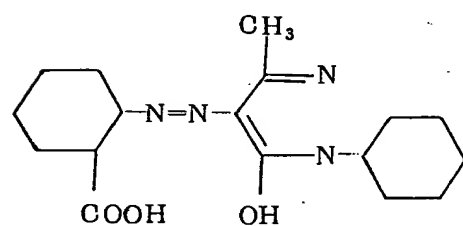
橙 4 5 5

89

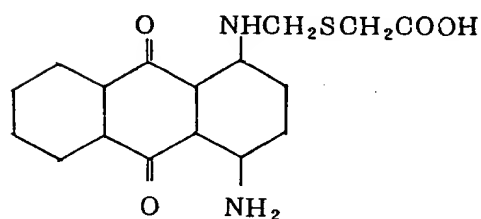
90



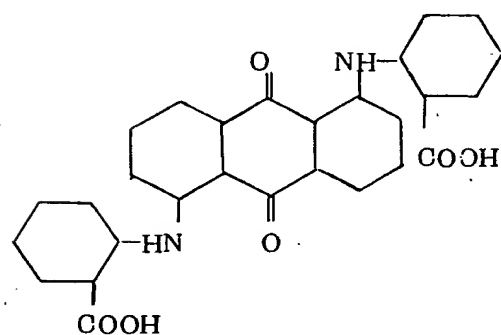
赤橙 4 5 5



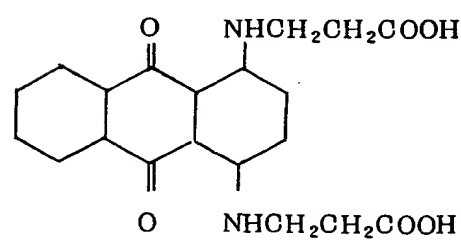
黄 4 5 5



紫 4 4 5

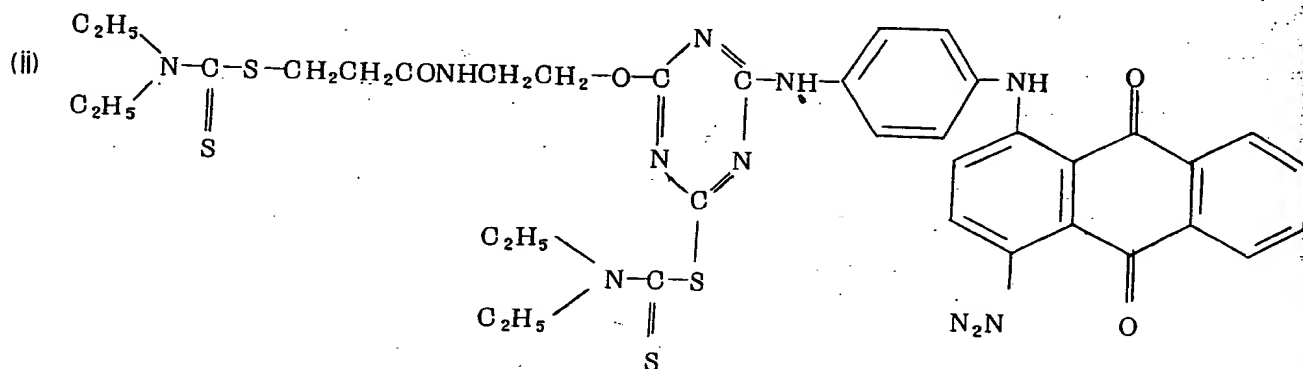
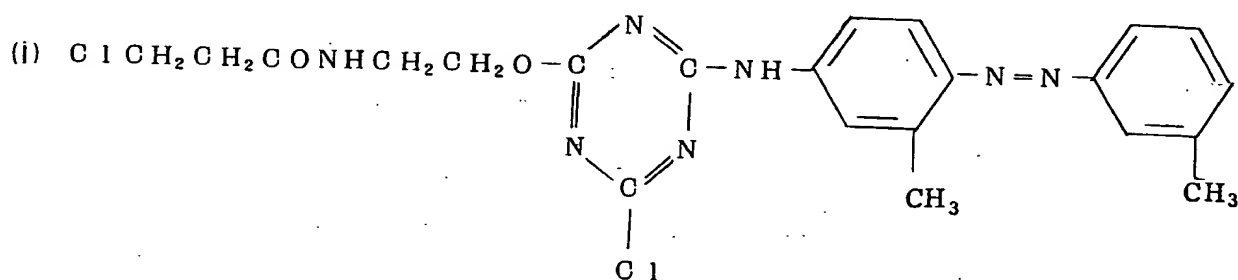


紫 5 5 5



青 5 以上 5 5

実施例 28



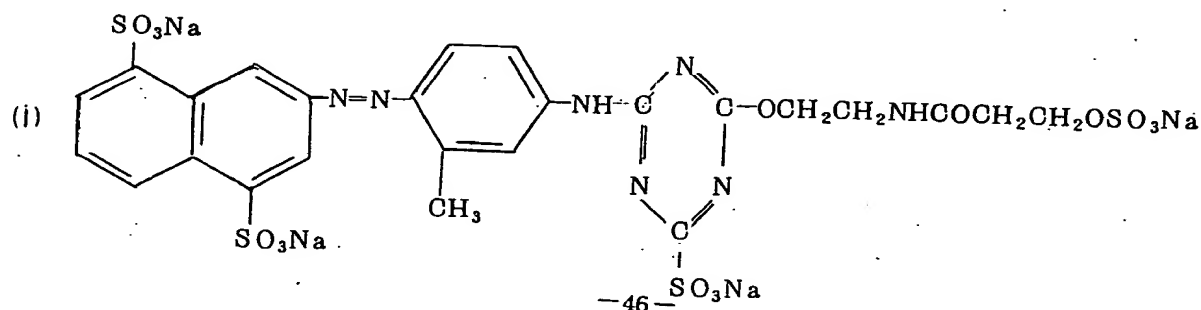
上記(i), (ii)にて示される染料3gを、非イオン
 活性剤5gを使用して3000gの水中に分散さ
 せる。この中へポリエチレンポリアミンを3%
 (重量)含有する改質プロピレン繊維100gを
 浸漬し、密閉下110℃にて1時間染色する。染※

※色物を一旦水洗、乾燥後、さらに110℃にて5
 25 分間熱処理し、ソーピング、水洗、乾燥すること
 により、濃色で堅牢度のすぐれた染色物が得られ
 る。

染 色 結 果

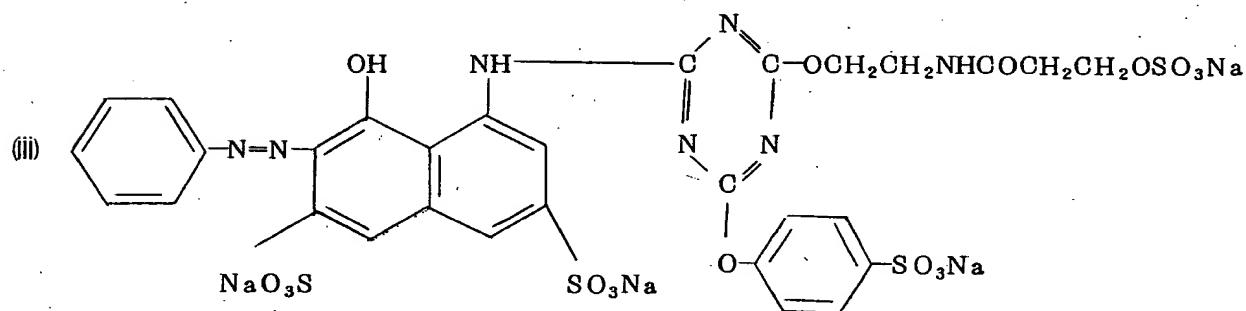
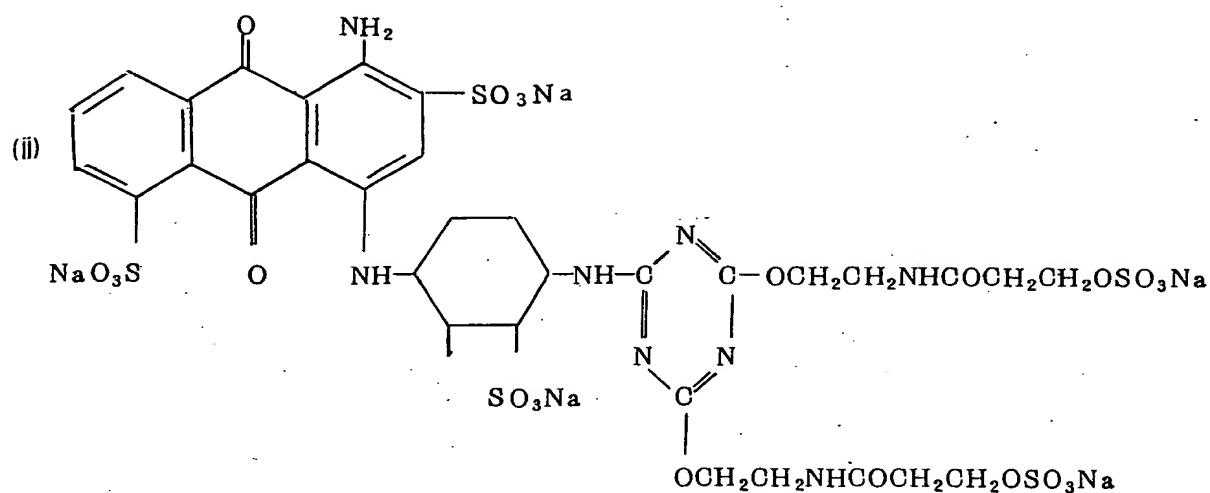
染料	色調	日光	洗濯	ドライクリーニング
(i)	黄	5	5	5
(ii)	青	4	5	5

実施例 29



93

94



上記染料を1%、重炭酸ナトリウムを1%含有する水溶液中に、綿布を浸漬し、絞り率100%にビックアップし、70℃にて乾燥する。次いで※

※温度105℃の熱水蒸気にて3分間処理後、水洗、ソーピング、水洗、乾燥することにより堅牢染色物が得られる。

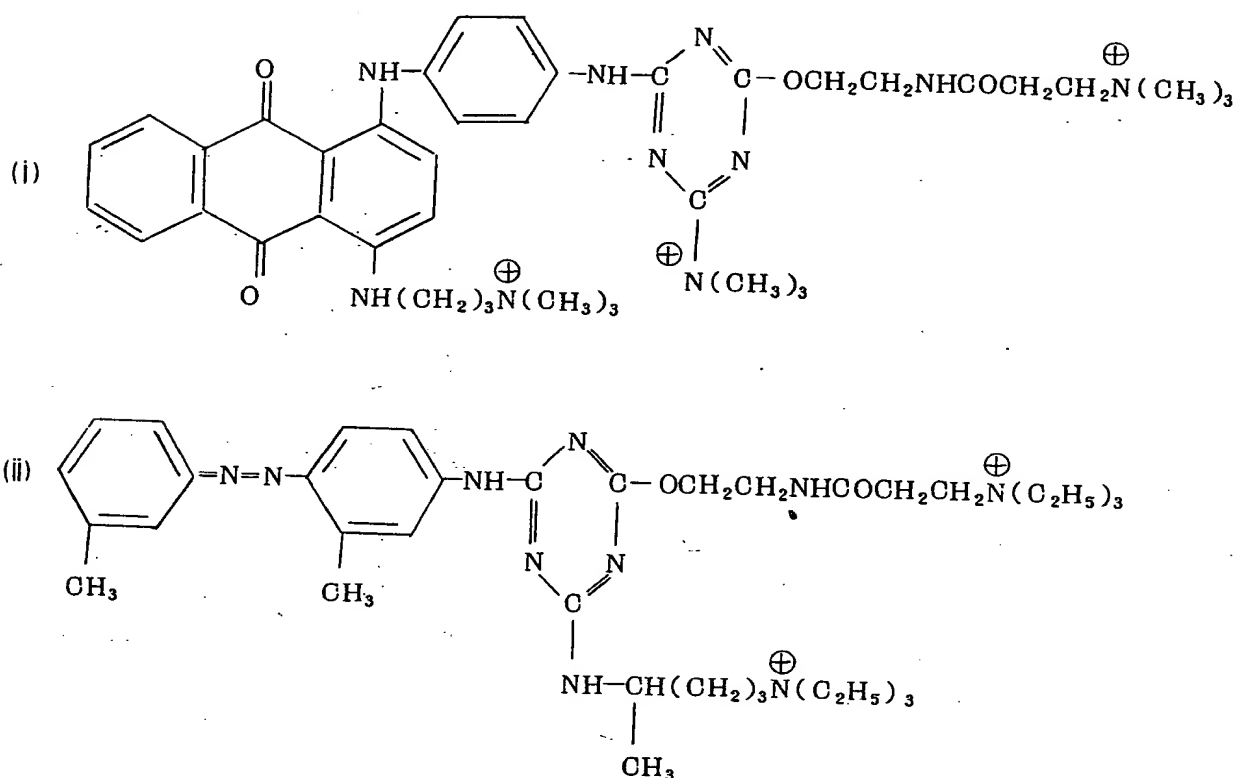
染色結果

染料	色調	日光	洗濯	ドライクリーニング
(i)	黄橙	5以上	5	5
(ii)	青	5以上	5	5
(iii)	赤	5以上	5	5

95

96

実施例 30

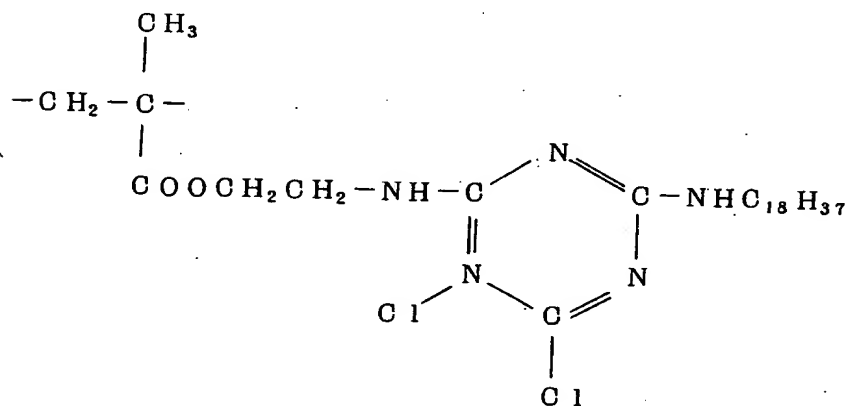


上記染料を30% o.w.f 使用し、常法（カチオン染料による染色法）によりポリアクリロニリル繊維布を染色する。染色後布を充分水洗してから、重炭酸ナトリウム水溶液（1%）中に浸漬し、絞り70℃にて乾燥する。次いで過熱水蒸気※

※にて5分間スチーミング後、洗浄、水洗、乾燥することにより(i)青色、(ii)黄色の堅牢染色物が得られる。

実施例 31

実施例1のポリマーの代りに



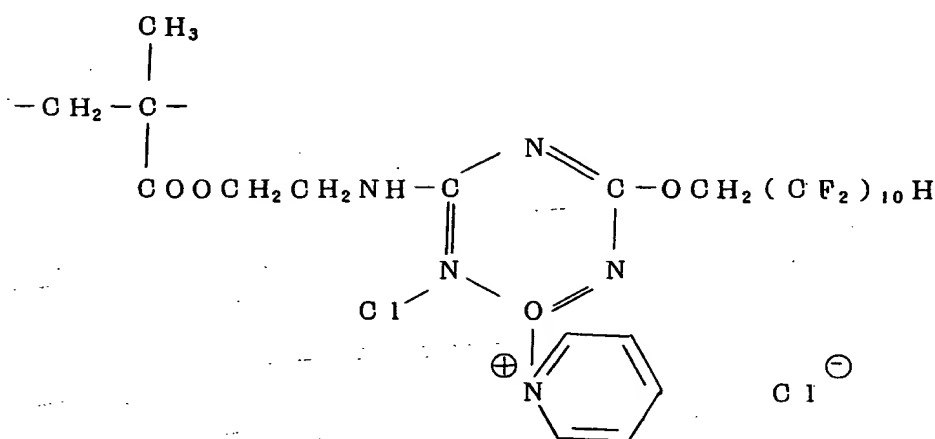
にて示される単位構造を主成分とするポリマーを使用することにより、同様にすぐれた恒久的撥水加工が達成される。

実施例 32

実施例8のポリマーの代りに

97

98

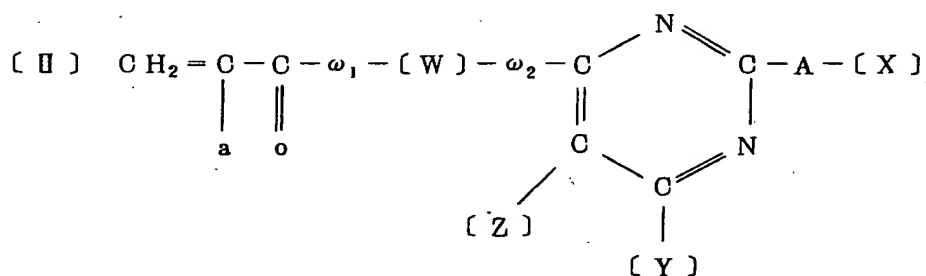
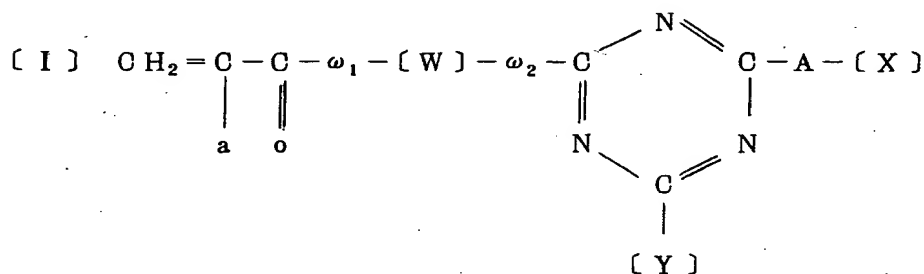


にて示される単位構造を主成分とするポリマーを
使用することにより、同様にすぐれた恒久的
効果が得られる。

※特許請求の範囲

1. 以下の一般式〔I〕,〔II〕

※



〔上記一般式〔I〕,〔II〕において、aはHま
たはアルキル基を表わし、 ω_1 は-O-, -S-,
-N- (但し bはHまたはN-置換基)を表わし、
b

ω_2 は前記 ω_1 と同様の基 (但し同種でも異種で
もよい)を表わし、〔W〕は置換または非置換の
アルキレン、シクロアルキレン、アリーレン、ア

ラルキレン、複素環基 (但し前記基の2個または
それ以上が直接に連結していても、化学結合を通
じて間接に連結していても、直接結合と間接結合
40 によつて連結していてもよい)を表わし、〔X〕
は作用母体の炭化水素残基、フッ素化炭化水素残
基 (但し前記基中には置換基や化学結合基を含有
していてもよい)を表わし、Aは〔X〕とトリア
ジン環、ピリミジン環の炭素原子との連結基 (た

99

例えば-O-, -S-, -N-など)を表わし、

$$\begin{array}{c} | \\ b \end{array}$$

[Y]は $\text{CH}_2=\text{C}-\text{C}-\omega_1-[\text{W}]-\omega_2-$,

$$\begin{array}{cc} | & || \\ a & o \end{array}$$

[X]-A-にて示される基、反応性基、または付加的置換基を表わし、[Z]はHまたは付加的置換基を表わす。

なお[II]式のピリミジン環に付く、[X]-10
A-, [Y]-, $\text{CH}_2=\text{C}-\text{C}-\omega_1-[\text{W}]-$

$$\begin{array}{cc} | & || \\ a & o \end{array}$$

100

ω_2- の3種は夫々相互におき代つた環の炭素位に付いて差支えない。

また仕上、加工剤が単量体として提供される場合は、アクリロイル基などとして示される活性ピ
5 ニル基は、その関連する活性基であつてもよい。]
にて示されるトリアジン、ピリミジン誘導体、ならびにそれらの重合体、共重合体(但しターポリ
マー、グラフトコポリマー、ブロックコポリマー
などの重合体も包含される)を主成分とする成型
品の仕上・加工剤。